



Dynamique structurelle ultra-rapide lors de la transition solide-plasma dense et tiède produite par laser

Pierre-Marie Leguay

► To cite this version:

Pierre-Marie Leguay. Dynamique structurelle ultra-rapide lors de la transition solide-plasma dense et tiède produite par laser. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. NNT : 2013BOR15249 . tel-00984288

HAL Id: tel-00984288

<https://theses.hal.science/tel-00984288>

Submitted on 28 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N°d'ordre : 5004

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

par **Pierre-Marie Leguay**

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR

Spécialité : ASTROPHYSIQUE, PLASMA, NUCLÉAIRE

**Dynamique structurelle ultra-rapide
lors de la transition solide-plasma dense et tiède
produite par laser**

Soutenue le : 19 décembre 2013

Après avis de :

M. L. Berthe *Rapporteur*

M. F. Rosmej *Rapporteur*

Devant la commission d'examen formée de :

Mme S. Bastiani *Membre du jury*

M. L. Berthe *Rapporteur*

M. F. Dorchies *Directeur de thèse*

M. H. Jouin *Directeur de thèse*

M. P. Renaudin *Membre du jury*

M. F. Rosmej *Rapporteur*

M. K. Ta Phuoc *Membre du jury*

A ma mère.

*La chose la plus incompréhensible à propos du monde,
c'est qu'il soit compréhensible.*

Albert Einstein

Remerciements

Cette thèse est le fruit de trois années de travail au sein du CEntre Lasers Intenses et Applications, dirigé par Philippe Balcou que je remercie pour son accueil. Elle a été co-financée par le CNRS et la région Aquitaine et mon travail a bénéficié du support financier de l'ANR. Je souhaite remercier toutes les personnes qui y ont contribué, que ce soit d'un point de vue professionnel ou personnel.

Tout d'abord je tiens à exprimer ma reconnaissance à Fabien Dorchie, qui a dirigé les travaux présentés dans ce manuscrit. Il a fait part d'une grande disponibilité et m'a fait partager ses connaissances avec passion. Grâce à lui, j'ai pu travailler dans des laboratoires de pointe et rencontrer des scientifiques du monde entier. Je tiens à souligner la qualité des échanges que j'ai eus avec lui, notamment pendant la période de rédaction du manuscrit.

Ce travail a été rapporté par Laurent Berthe et Franck Rosmej, et évalué par Serena Bastiani, Hervé Jouin, Patrick Renaudin et Kim Ta Phuoc. Je leur sais gré de l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Je salue chaleureusement les chercheurs qui ont usé leurs doigts sur les outils et sur les claviers du CELIA, et avec qui j'ai eu la chance de travailler au cours de ces trois années. J'ai apprécié leur travail et leurs discussions : Benoît Chimier, François Deneuille, Claude Fourment, Jérôme Gaudin, Clément Goyon, Ludovic Lecherbourg et Anna Lévy. Un merci tout particulier pour Marion Harmand, dont le manuscrit de thèse m'a été très utile tout au long de ce travail.

Je salue plus globalement tous les collègues du laboratoire avec qui j'ai partagé plus que de la physique, notamment Loïc Baucher, Rodrigue Bouillaud, Dominique Descamps, Sébastien Hulin, Céline Oum, Stéphane Petit, Benjamin Vauzour, João-Jorge Santos...

Ce travail de thèse a été l'objet de collaborations. J'ai eu l'opportunité de rencontrer des chercheurs d'autres laboratoires et de découvrir leurs méthodes de travail. J'adresse toute ma reconnaissance à Kim Ta Phuoc du LOA pour l'expérience de bêtatron, Alessandra Benuzzi-Mounaix, Adrien Dencœud et Alessandra Ravasio du LULI pour l'étude de la dissociation de la silice, ainsi que Serena Bastiani et Anne-Claire Bourgaux du LULI, pour des expériences non présentées dans ce manuscrit.

Un grand merci enfin à Bénédicte Gourgues, Michel et Nicolas Leguay, qui ont patiemment corrigé ma prose, et dont les remarques m'ont beaucoup aidé.

Pendant ces trois années, j'ai eu la chance d'enseigner au sein de l'IUT « Mesures Physiques » de Bordeaux. Je tiens à remercier son directeur, Benjamin Gaufrès de m'avoir accueilli, ainsi que les enseignants avec qui j'ai travaillé : Claire Rivenc, Jean-Marie Pham, Luc Fourest et Isabelle Baladié. Cette expérience a été un réel plaisir, qui m'a permis de confirmer une vocation tardive mais sincère.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers toutes les personnes qui ont participé à ma formation scientifique, et en premier lieu mes parents, qui m'ont aidé et suivi, même dans mes choix les plus déroutants. J'ai une pensée émue pour les enseignants qui ont su me transmettre, au delà de leurs connaissances, cet enthousiasme pour la science qui m'a toujours guidé. J'en oublie beaucoup, mais je tiens à rendre hommage à M. Bouhou, Mme Lesgourgues, Mme Fournier. Un grand merci à mes enseignants de physique en prépa, MM. Cholet et Montané, dont les excellents cours m'ont permis de préparer avec succès les concours de l'Education Nationale, pendant la rédaction de ce manuscrit. Merci infiniment. Maintenant c'est mon tour.

Il m'est impossible d'oublier tous ceux qui ne comprennent rien à la matière dense et tiède, mais qui m'ont fait vibrer pendant ces trois années. Bravo à Rémy, Joël et Adrien pour les oscillations, à Jonathan pour la résonance. Un grand merci à ma famille pour les conditions initiales, à Pauline et Pierre pour l'amortissement, à Kamilia, Laurent et Olivier pour la trajectoire. Pour finir, bravo aux Sans-Soucis pour les harmoniques, et merci aux Colocos pour la pulsation.

Merci à tous,
Pierre-Marie

Résumé

La matière dense et tiède (WDM pour Warm Dense Matter) est caractérisée par des températures proches de celle de Fermi et des densités proches du solide. Cette thèse présente des études expérimentales de la WDM éventuellement hors équilibre électronique, à l'aide de la spectroscopie d'absorption X près des seuils (XANES) résolue en temps.

Nous avons développé un dispositif expérimental de XANES résolu en temps, basé sur un spectromètre à deux cristaux de Bragg, qui permet d'obtenir d'une part le signal émis par la source X utilisée, et d'autre part le signal transmis à travers un échantillon fin d'aluminium. La comparaison de ces deux grandeurs permet de mesurer l'absorption absolue de l'échantillon. L'échantillon est excité par un faisceau laser ultra-bref afin d'atteindre les conditions thermodynamiques attendues. Le dépôt laser étant réalisé sur les électrons de l'échantillon, les ions restent froids pendant l'interaction. L'équilibration thermique qui suit a une durée attendue de l'ordre de quelques picoseconde.

Lors d'une première expérience, nous avons étudié la dynamique des transitions de phase subies par une feuille d'aluminium de 100 nm d'épaisseur, chauffée par un laser de 120 fs, avec un flux relativement élevé (6 J.cm^{-2}). La transition solide-liquide a lieu sur une échelle de temps plus faible que la résolution (environ 3 ps). La transition liquide-vapeur atomique a lieu après une vingtaine de picosecondes, en accord avec des simulations hydrodynamiques.

Afin d'observer plus précisément la transition solide-liquide, nous avons réalisé une seconde expérience avec des flux plus faibles ($\leq 1 \text{ J.cm}^{-2}$). La feuille d'aluminium reste dans un état localement structuré aux temps longs. L'observation de la diminution progressive des modulations XANES, correspondant à une perte partielle d'ordre local, permet de déterminer la dynamique de l'augmentation de la température ionique. La comparaison des résultats expérimentaux avec des simulations hydrodynamiques, et de dynamique moléculaire quantique, a montré que le XANES est un diagnostic pertinent de la température ionique pendant et au delà de la fusion, permettant de suivre l'équilibration thermique électrons-ions. Nous avons constaté un temps caractéristique de l'équilibration significativement plus long qu'attendu, ce qui questionne la détermination du taux de collisions électrons-ions dans le régime dense et tiède.

Ce même diagnostic a été exploité lors de deux expériences où nous avons étudié la silice comprimée par un choc laser jusqu'à des densités atteignant plus de deux fois celle du solide. Nous avons ainsi pu suivre l'évolution des structures électronique et ionique de la silice. Pour obtenir une meilleure résolution temporelle, nous avons réalisé deux autres expériences en utilisant une source X bêta-tron et un laser X à électrons libres. La faisabilité d'expériences de XANES avec des résolutions femtosecondes a ainsi été démontrée.

Summary

Ultrafast structural dynamics during the laser-driven solid-warm dense plasma transition

Warm Dense Matter (WDM) is characterized by temperatures near the Fermi one and densities close to the solid. Experimental studies of WDM eventually out of electron-ion equilibrium are presented in this thesis, with the help of time-resolved X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES).

We have developed a time-resolved XANES set-up, based on a two-Bragg-crystals spectrometer, allowing to record in one hand the X-ray source emitted signal, and in the other hand the transmitted one through a thin aluminum sample. The absolute absorption of the sample is measured comparing these two signals. The aluminum sample is heated by an ultrafast laser beam in order to reach the required thermodynamical conditions. Note that the energy is deposited on the electrons, whereas the ions keep cold during the interaction. The thermal equilibration follows with an expected picosecond time scale.

We performed a first experiment with the aim of studying the phase transitions undergone by a 100 nm depth aluminum foil, heated with a 120 fs laser with a high fluence (6 J.cm^{-2}). The solid liquid transition occurs on a time-scale shorter than the experimental resolution (about 3 ps). The liquid-vapor transition occurs after about 20 ps, consistent with hydrodynamical simulations.

In order to study more precisely the solid-liquid transition, we performed a second experiment with the same set-up but lower laser fluences ($\leq 1 \text{ J.cm}^{-2}$). The aluminum foil stays in a locally-structured state even after long delays. The dynamics of the ionic temperature increase can be followed watching the progressive lessening of XANES modulations, corresponding to a partial decrease of the local order. Then one can reach the thermal electron-ion equilibration dynamics. The comparison of experimental data with hydrodynamics and quantum molecular dynamics simulations have revealed the relevance of XANES measurements in order to follow the ionic temperature during and above melting. The precision of the measurements allow to notice a significantly longer equilibration time-scale than expected, questioning the electron-ion collision rate determination in the warm dense regime.

The same diagnostic has been operated during two experiments in order to study laser-shock compressed silica up to densities doubling the solid one. We have been able to follow the evolution of the electronic and ionic structures of silica. In order to reach a shorter time resolution, we performed experiments with two other X-ray sources : betatron and a X-ray free electron laser. The feasibility of femtosecond time-resolved XANES experiments have been demonstrated.

Table des matières

Introduction	1
Bibliographie	4
1 Transitions ultra-rapides du solide à la matière dense et tiède	5
1.1 Matière dense et tiède	7
1.1.1 Contexte	7
1.1.2 Caractéristiques de la matière dense et tiède	8
1.1.3 Production de matière dense et tiède en laboratoire	9
1.1.4 Etude des propriétés physiques de la matière dense et tiède . . .	14
1.2 Physique hors de l'équilibre électrons-ions	16
1.2.1 Contexte	16
1.2.2 Modèle à deux températures	17
1.2.3 Détermination des coefficients du modèle à deux températures .	17
1.2.4 Application à l'aluminium	22
1.3 Détermination expérimentale des propriétés microscopiques de la matière	25
1.3.1 Mesures optiques	25
1.3.2 Diffraction X ou électronique	25
1.4 Spectroscopie d'absorption X près des seuils	27
1.4.1 Généralités	27
1.4.2 EXAFS, XANES	29
1.4.3 Calcul de l'absorption X près des seuils	30
1.5 Conclusion	31
Bibliographie	33
2 Dispositif expérimental pour la spectroscopie d'absorption X près des seuils résolue en temps	39
2.1 Principes expérimentaux	40
2.1.1 Source X laser-plasma ultra-brève	40
2.1.2 Principe d'obtention des spectres d'absorption	44
2.1.3 Dispositif expérimental	46
2.1.4 Spectromètre X	48
2.2 Obtention des spectres XANES	51
2.2.1 Description et analyse d'une image CCD	51
2.2.2 Défauts des cristaux	51
2.2.3 Variations tir à tir de la source	54
2.2.4 Instabilité de pointé du faisceau de chauffage	55
2.3 Conclusion	57
Bibliographie	58

3	Processus ultra-rapides rencontrés dans l'aluminium chauffé par un laser femtoseconde	61
3.1	Etat de l'art	62
3.1.1	Etude par mesures optiques	62
3.1.2	Etude par diffraction électronique	64
3.1.3	Spectroscopie d'absorption X près des seuils - simulations	65
3.1.4	Spectroscopie XANES - études expérimentales	68
3.2	Etude des transitions de phase ultra-rapides par XANES résolue en temps	72
3.2.1	Dispositif expérimental	72
3.2.2	Résultats expérimentaux à 6 J.cm^{-2}	73
3.2.3	Interprétation hydrodynamique	74
3.2.4	Interprétation des spectres XANES	76
3.2.5	Conclusion	78
3.3	Etude de l'équilibration électrons-ions par XANES résolue en temps . .	78
3.3.1	Dispositif expérimental	79
3.3.2	Spectres expérimentaux à $1,5 \text{ J.cm}^{-2}$	80
3.3.3	Spectres expérimentaux à $0,27 \text{ J.cm}^{-2}$	81
3.3.4	Quantification de la perte d'ordre local	82
3.3.5	Simulation de la dynamique de l'équilibration	84
3.3.6	Comparaison avec des simulations de dynamique moléculaire quan- tique	88
3.3.7	Discussion	90
3.3.8	Conclusion	91
	Bibliographie	92
4	Développements de la spectroscopie d'absorption X résolue en temps pour l'étude de la matière dense et tiède	95
4.1	Dissociation de la silice dans les conditions des manteaux planétaires .	96
4.1.1	Dispositif expérimental	98
4.1.2	Conditions hydrodynamiques	99
4.1.3	Détermination des spectres XANES	102
4.1.4	Spectres expérimentaux	107
4.2	Spectroscopie XANES avec une source bêtatron	110
4.2.1	Le rayonnement bêtatron	110
4.2.2	Transitions de phase du carbone	111
4.2.3	Dispositif expérimental	112
4.2.4	Résultats	113
4.3	Spectroscopie XANES avec un laser X à électrons libres	116
4.3.1	Le laser X à électrons libres (XFEL)	116
4.3.2	Motivations de l'expérience	117
4.3.3	Dispositif expérimental	118
4.3.4	Détermination des spectres	119
4.3.5	Résultats préliminaires	123
	Bibliographie	126
	Conclusions et perspectives	129
	Bibliographie	134

Introduction

Contexte

Depuis quelques années, l'avancée des techniques expérimentales permet de réaliser un vieux rêve de physicien : comprendre la dynamique de la matière à son échelle naturelle, celle de l'atome. Pour ce faire, il est nécessaire de distinguer des détails de la taille de l'atome, c'est à dire inférieurs au nanomètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), ce qui correspond à la longueur d'onde des rayons X. La dynamique de l'atome étant très rapide (de l'ordre de la picoseconde pour une réaction chimique ou une transition de phase par exemple), le défi expérimental consiste à exploiter des diagnostics X avec une résolution temporelle suffisamment brève.

Récemment, plusieurs sources X présentant une durée de l'ordre ou inférieure à la picoseconde ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$) ont été développées. Citons le laser X à électrons libres [1], ou les sources X produites par laser [2, 3]. La combinaison de telles sources X avec une installation laser femtoseconde ($1 \text{ fs} = 10^{-15}$) permet de réaliser des expériences où la matière est préparée et sondée dans des états transitoires. Il devient possible d'étudier par exemple la matière hors de l'équilibre thermique entre électrons et ions, ou la dynamique des transitions de phase ultra-rapides par exemple.

Différentes techniques ont été utilisées pour obtenir des informations sur les structures ionique ou électronique de la matière, comme par exemple la diffraction [4, 5]. Dans cette thèse, nous avons développé un nouveau diagnostic : la spectroscopie d'absorption X près des seuils (XANES pour « X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy ») résolue en temps. Elle permet d'obtenir des informations sur l'ordre local ionique, ainsi que sur la densité d'états électronique inoccupée [6].

Cette thèse se place dans le cadre de l'étude de la matière dense et tiède (WDM pour « Warm Dense Matter » en anglais), régime de la matière où la densité est entre un dixième et dix fois celle du solide, et la température proche de la température de Fermi. Situé entre la physique de la matière condensée et la physique des plasmas, ce régime est présent dans de nombreux domaines de la physique. En astrophysique, on rencontre la matière dense et tiède dans les manteaux des intérieurs de planètes [7, 8]. En fusion par confinement inertiel, la densité nécessaire à l'allumage du combustible est de l'ordre de 1000 fois celle du solide, et la température de quelques keV. La matière passe donc par le régime dense et tiède lors de sa compression. De même, cet état est traversé lors du passage du solide au plasma, comme par exemple dans l'usinage laser, technique utilisée pour réaliser des pièces mécaniques nécessitant une grande précision.

Les propriétés de la matière dense et tiède sont cependant encore mal comprises, à cause de difficultés à la fois théoriques et expérimentales posées par son étude. D'un point de vue théorique, les modèles classiques tels que celui des plasmas cinétiques et celui de la matière condensée ne permettent pas de décrire le comportement de la

matière dans ce régime. Un appui expérimental est donc nécessaire pour confronter et valider les différents modèles et/ou simulations. D'un point de vue expérimental, la matière dense et tiède possède une densité d'énergie importante. Pour des raisons de coût, il n'est possible que de préparer des échantillons de petites dimensions. La difficulté réside dans le fait que la matière, à une telle densité d'énergie, a tendance à se détendre vers les zones de plus faible densité. Il convient donc de réaliser les mesures avant la relaxation de l'échantillon. Les expériences sont par conséquent transitoires et nécessitent des résolutions temporelles ultra-brèves.

Plusieurs techniques ont été récemment mises en place, pour préparer la matière dans le régime dense et tiède, à l'aide de lasers. Le chauffage par choc permet d'atteindre des densités supérieures à celle du solide, avec des températures de quelques eV [8]. Le chauffage par protons ou par rayons X permet de déposer de l'énergie dans l'échantillon de manière homogène et isochore [9, 10]. Néanmoins ces techniques nécessitent des expériences complexes et des installations coûteuses.

Le chauffage par laser optique est une technique plus facile à mettre en œuvre. L'énergie est déposée, en une durée ultra-brève (quelques femtosecondes), sur les électrons de la cible. La matière est alors dans un état hors de l'équilibre thermique (entre les électrons et les ions). Le processus de l'équilibration, encore mal compris, a lieu dans un temps de l'ordre de la picoseconde. Afin de comprendre ce phénomène et d'appréhender les interactions électrons-ions, des expériences de production et de caractérisation de la matière hors-équilibre sont donc nécessaires.

Plan de la thèse

Le but de cette thèse est d'étudier expérimentalement la dynamique ultra-rapide des structures électronique et ionique, lors de la transition solide-matière dense et tiède produite par laser, à l'aide de la spectroscopie d'absorption X près des seuils (XANES) résolue en temps.

Le premier chapitre introduit l'étude de la matière dense et tiède et décrit les méthodes expérimentales permettant de l'obtenir. Il indique les processus ayant lieu lors de la transition à partir du solide et produite par laser. Enfin le diagnostic de XANES est introduit.

Le deuxième chapitre indique le dispositif expérimental que nous avons mis en place pour réaliser le XANES, ainsi que la procédure suivie pour obtenir des spectres expérimentaux.

Le troisième chapitre est le cœur de cette thèse. Il présente la première expérience de spectroscopie XANES résolue en temps, avec une résolution de l'ordre de la picoseconde, réalisée avec un dispositif laser « de table ». Les spectres expérimentaux que nous avons obtenus sur l'aluminium sont détaillés. Leur analyse, qui s'appuie sur des simulations hydrodynamiques et de dynamique moléculaire quantique, révèle la dynamique des transitions de phase solide-liquide-vapeur ayant lieu dans la cible. Dans une deuxième étape, nous avons pu suivre l'évolution de la structure ionique de l'aluminium, permettant une première mesure du temps caractéristique de l'équilibration thermique entre les électrons et les ions.

Le dernier chapitre présente d'autres expériences auxquelles nous avons participé dans le cadre de cette thèse, en utilisant la spectroscopie XANES. Premièrement, nous présentons le dispositif expérimental ainsi que les spectres obtenus pour étudier la disso-

ciation de la silice soumise à des chocs laser. Ensuite, nous présentons deux expériences réalisées sur des sources X ultra-brèves, et indiquons leur potentiel pour réaliser des expériences de XANES présentant une résolution temporelle sub-picoseconde.

Enfin, la conclusion se propose de résumer les principaux résultats obtenus, et de présenter quelques perspectives prometteuses dans l'étude de la matière dense et tiède ainsi que dans celle de la physique hors équilibre à l'aide de la spectroscopie XANES.

Bibliographie

- [1] T. Pfeifer, C. Spielmann, and G. Gerber. Femtosecond X-ray science. *Reports on Progress in Physics*, 69(2) :443–505, February 2006. WOS :000235799500004.
- [2] K. Ta Phuoc, E. Esarey, V. Leurent, E. Cormier-Michel, C. G. R. Geddes, C. B. Schroeder, A. Rousse, and W. P. Leemans. Betatron radiation from density tailored plasmas. *Physics of Plasmas*, 15(6) :063102–063102–10, June 2008.
- [3] M. Harmand, F. Dorchies, O. Peyrusse, D. Descamps, C. Fourment, S. Hulin, S. Petit, and J. J. Santos. Broad M-band multi-keV X-ray emission from plasmas created by short laser pulses. *Physics of Plasmas*, 16(6) :063301–063301–6, June 2009.
- [4] A. Rousse, C. Rischel, S. Fourmaux, I. Uschmann, S. Sebban, G. Grillon, Ph Balcou, E. Förster, J. P. Geindre, P. Audebert, J. C. Gauthier, and D. Hulin. Non-thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution. *Nature*, 410(6824) :65–68, March 2001.
- [5] B. J. Siwick, J. R. Dwyer, R. E. Jordan, and R. J. D. Miller. An atomic-level view of melting using femtosecond electron diffraction. *Science*, 302(5649) :1382–1385, November 2003. WOS :000186683500048.
- [6] Ch Bressler, C. Milne, V.-T. Pham, A. ElNahas, R. M. van der Veen, W. Gawelda, S. Johnson, P. Beaud, D. Grolimund, M. Kaiser, C. N. Borca, G. Ingold, R. Abela, and M. Chergui. Femtosecond XANES study of the light-induced spin crossover dynamics in an iron(II) complex. *Science*, 323(5913) :489–492, January 2009. PMID : 19074309.
- [7] Tristan Guillot. Interiors of giant planets inside and outside the solar system. *Science*, 286(5437) :72–77, January 1999.
- [8] M. Koenig, E. Henry, G. Huser, A. Benuzzi-Mounaix, B. Faral, E. Martinolli, S. Lepape, T. Vinci, D. Batani, M. Tomasini, B. Telaro, P. Loubeyre, T. Hall, P. Celliers, G. Collins, L. DaSilva, R. Cauble, D. Hicks, D. Bradley, A. MacKinnon, P. Patel, J. Eggert, J. Pasley, O. Willi, A. Neely, M. Notley, C. Danson, M. Borghesi, L. Romagnani, T. Boehly, and K. Lee. High pressures generated by laser driven shocks : applications to planetary physics. *Nuclear Fusion*, 44(12) :S208–S214, December 2004. WOS :000226176900012.
- [9] A. Maksimchuk, S. Gu, K. Flippo, D. Umstadter, and V. Y. Bychenkov. Forward ion acceleration in thin films driven by a high-intensity laser. *Physical Review Letters*, 84(18) :4108–4111, May 2000. WOS :000086797300023.
- [10] U. Zastra, T. Burian, J. Chalupsky, T. Doeppner, T. W. J. Dzelzainis, R. R. Faeustlin, C. Fortmann, E. Galtier, S. H. Glenzer, G. Gregori, L. Juha, H. J. Lee, R. W. Lee, C. L. S. Lewis, N. Medvedev, B. Nagler, A. J. Nelson, D. Riley, F. B. Rosmej, S. Toleikis, T. Tschentscher, I. Uschmann, S. M. Vinko, J. S. Wark, T. Whitcher, and E. Foerster. XUV spectroscopic characterization of warm dense aluminum plasmas generated by the free-electron-laser FLASH. *Laser and Particle Beams*, 30(1) :45–56, March 2012. WOS :000302371200007.

Chapitre 1

Transitions ultra-rapides du solide à la matière dense et tiède

Sommaire

1.1	Matière dense et tiède	7
1.1.1	Contexte	7
1.1.2	Caractéristiques de la matière dense et tiède	8
1.1.3	Production de matière dense et tiède en laboratoire	9
1.1.4	Etude des propriétés physiques de la matière dense et tiède	14
1.2	Physique hors de l'équilibre électrons-ions	16
1.2.1	Contexte	16
1.2.2	Modèle à deux températures	17
1.2.3	Détermination des coefficients du modèle à deux températures	17
1.2.4	Application à l'aluminium	22
1.3	Détermination expérimentale des propriétés microscopiques de la matière	25
1.3.1	Mesures optiques	25
1.3.2	Diffraction X ou électronique	25
1.4	Spectroscopie d'absorption X près des seuils	27
1.4.1	Généralités	27
1.4.2	EXAFS, XANES	29
1.4.3	Calcul de l'absorption X près des seuils	30
1.5	Conclusion	31
	Bibliographie	33

Ce chapitre a pour but de présenter les processus physiques rencontrés lors des transitions ultra-rapides du solide à la matière dense et tiède. Après avoir défini la matière dense et tiède, et les principales problématiques liées à son étude, les moyens de son obtention en laboratoire sont présentés. Dans une deuxième partie, la problématique de la physique hors équilibre est introduite : lors de l'excitation d'un solide par un laser femtoseconde, l'énergie est déposée sur les électrons alors que les ions restent froids. Cette physique permet d'étudier l'interaction entre les électrons et le réseau ionique. Dans la troisième partie sont présentées les méthodes expérimentales permettant d'obtenir des informations sur les structures électronique et ionique, notamment la spectroscopie d'absorption X près des seuils (XANES), principal diagnostic développé et utilisé lors de cette thèse.

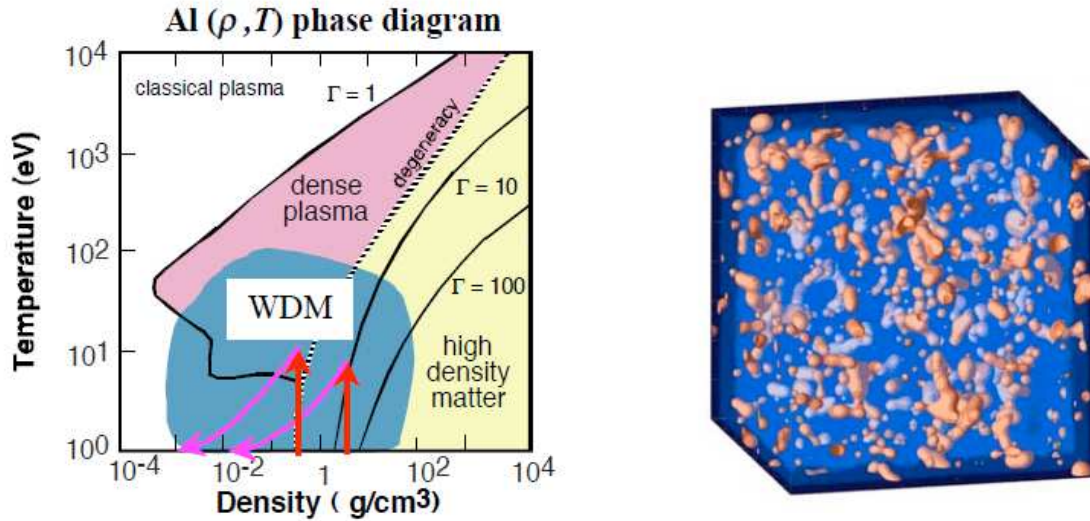


FIGURE 1.1 – *Gauche* : diagramme de phase (ρ, T) de l'aluminium. La matière dense et tiède (WDM en bleu) correspond à la région thermodynamique comprise entre 0.1 et 100 eV, pour des densités proches de celles du solide. Les atomes peuvent être partiellement ionisés. Le couplage des ions est non négligeable et les électrons sont partiellement dégénérés. Les modèles correspondant aux plasmas classiques ou à la matière condensée sont par conséquent insuffisants pour décrire la matière dans ces conditions. Les méthodes expérimentales pour obtenir de la matière dense et tiède à partir d'un solide sont traitées dans la partie 1.1.3. Citons par exemple le chauffage isochore (flèches rouges), qui sera suivi d'une expansion adiabatique (flèches violettes). *Droite* : calcul ab initio de dynamique moléculaire quantique : représentation des isodensités électroniques du deutérium ($1\text{g}/\text{cm}^3$, 3 eV). Les ions et leurs nuages électroniques sont présentés en marron. La matière ne présente pas d'ordre à longue portée, mais la corrélation ion-ion est importante.

1.1 Matière dense et tiède

1.1.1 Contexte

La matière dense et tiède (WDM pour Warm Dense Matter) est le régime de la matière caractérisé par des températures proches de la température de Fermi – du dixième à la centaine d’électron-volts ($1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J} = 11\,605 \text{ K}$) – et des densités entre un dixième et dix fois celle du solide. Ce régime est difficile à modéliser puisque ni les méthodes de calcul de la matière condensée à basse température, ni les hypothèses simplificatrices de la physique des plasmas ne sont valables. En particulier, les équations d’état (c’est à dire la relation entre la pression, la densité et la température) sont mal connues. Son étude est donc stimulante, d’autant qu’on rencontre ce régime dans de nombreux domaines de la physique.

Astrophysique et planétologie La pression dans le cœur des planètes gazeuses est élevée. Les conditions de température et de densité sont typiques de la matière dense et tiède. La compréhension de la structure et de la formation de telles planètes nécessite des modèles basés sur les propriétés macroscopiques : équations d’état et coefficients de transport (conductivités électrique, thermique et optique). Il est donc nécessaire de connaître précisément ces propriétés de la matière.

Dans Jupiter ou Saturne, la pression peut dépasser la dizaine de Mbar, entraînant des conditions de température et de densité importantes [1, 2]. Des questions restent ouvertes comme l’existence d’un noyau solide au cœur de Jupiter, l’existence d’une source de chaleur à l’intérieur de Saturne qui expliquerait que sa luminosité soit plus importante que prévue, etc. L’étude des équations d’état du mélange hydrogène-hélium les constituant est donc stimulante, puisqu’elle permettrait de comprendre leur comportement sous ces conditions extrêmes [3]. Notons de plus qu’Uranus et Neptune présentent une part importante d’éléments chimiques plus lourds.

Le cœur de la Terre est composé de fer à l’état solide, recouvert d’une couche de fer à l’état liquide. Sa cristallisation progressive produit de grandes quantités de chaleur, responsables de mouvements de convection à l’origine du champ magnétique de la Terre. Afin de déterminer la quantité d’énergie libérée, il est nécessaire de connaître précisément la température de fusion du fer (autour de $5\,000 \text{ K}$), à la frontière solide-liquide, où règne une pression de $3,3 \text{ Mbar}$ [4].

On trouve également de la matière dense et tiède dans les manteaux des planètes telluriques de taille supérieure à la Terre, ainsi que dans les étoiles connues sous le nom de naines blanches et naines brunes. Notons que les échelles de temps considérées en astrophysique et planétologie sont très longues, imposant que la matière soit à l’équilibre thermique entre électrons et ions.

Fusion par confinement inertiel La fusion nucléaire contrôlée permet en théorie de produire de l’énergie à partir de ressources facilement récupérable sur Terre (deux isotopes de l’hydrogène, le deutérium et le tritium), en ne produisant que des déchets nucléaires de durée de vie relativement brève comparée à ceux produits par la fission nucléaire. D’un point de vue expérimental, la fusion contrôlée est un défi considérable, puisqu’il faut contrer la répulsion des noyaux atomiques. L’une des approches envisagées est la fusion par confinement inertiel, qui consiste à éclairer une micro-bille, composée

d'un mélange de deutérium et de tritium, par des faisceaux laser intenses. L'ionisation et le chauffage rapide de la paroi externe de la cible conduit à une expansion du plasma, qui entraîne, par conservation de la quantité de mouvement, la formation d'une onde de choc se propageant vers l'intérieur de la cible. Cette dernière va comprimer la cible, qui va progressivement passer du solide froid à un plasma très dense et très chaud, pour atteindre les conditions de fusion, et nécessairement passer par le régime dense et tiède. La compréhension des propriétés de la matière dans ces conditions est donc nécessaire pour dimensionner précisément les expériences.

Ablation laser L'intérêt pour la connaissance de la matière dense et tiède est également rencontré dans l'industrie de l'usinage laser femtoseconde, technique permettant de réaliser des pièces mécaniques de grande précision. On focalise un faisceau laser femtoseconde sur une tache focale correspondant à la cavité que l'on souhaite creuser. La matière atteint des conditions de densité de l'ordre et au-dessous de celle du solide, et des températures relativement faibles, mais dans le domaine de la matière dense et tiède. L'énergie étant déposée sur les électrons en un temps ultra-bref, la matière est dans un état hors de l'équilibre thermique. Un transfert thermique entre les électrons et les ions a ensuite lieu, jusqu'à atteindre l'équilibration sur une échelle de l'ordre de quelques picosecondes.

1.1.2 Caractéristiques de la matière dense et tiède

La matière dense et tiède se situe entre le solide et le plasma. D'un point de vue théorique, ce régime est difficile à modéliser. En effet, la température peut être suffisante pour que les atomes soient ionisés, et la matière est partiellement couplée et dégénérée.

Paramètre de couplage ion-ion Le paramètre de couplage Γ est le rapport de l'énergie potentielle sur l'énergie cinétique :

$$\Gamma_i = \frac{V}{E_c}. \quad (1.1)$$

En supposant des ions possédant la charge Ze et 3 degrés de liberté, ces dernières sont données par :

$$V = \frac{(Ze)^2}{4\pi\epsilon d} \quad ; \quad E_c = \frac{3}{2}k_B T_i, \quad (1.2)$$

avec k_B la constante de Boltzman, T_i la température des ions, et d la distance inter-ions, proportionnelle à la densité ionique n à la puissance $-1/3$. On obtient alors :

$$\Gamma_i \simeq \frac{(Ze)^2 n^{1/3}}{6\pi\epsilon k_B T_i}. \quad (1.3)$$

Pour des faibles densités, ou des températures élevées, $\Gamma_i \ll 1$, les ions sont alors faiblement couplés. On peut négliger les termes potentiels et le plasma se comporte comme un gaz parfait. Les interactions coulombiennes peuvent être considérées comme des perturbations. En revanche, pour des fortes densités ou des températures modérées, $\Gamma_i \geq 1$, les ions sont couplés, les interactions coulombiennes ne sont plus négligeables et ont des conséquences sur le comportement macroscopique de la matière.

Paramètre de dégénérescence des électrons Considérons la nature ondulatoire d'une population d'électrons libres à la température T_e . A chaque électron est associé la longueur d'onde de de Broglie, donnée par :

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{\sqrt{2m_e k_B T_e}}, \quad (1.4)$$

avec m_e la masse de l'électron. Le paramètre de dégénérescence des électrons Λ_e est défini comme le rapport de la longueur d'onde de de Broglie par la distance interatomique, de l'ordre de la densité n à la puissance $-1/3$:

$$\Lambda_e = \frac{hn^{1/3}}{\sqrt{2m_e k_B T_e}}. \quad (1.5)$$

Pour des faibles densités, ou des température élevées, le paramètre de dégénérescence $\Lambda_e \ll 1$. Le plasma est dit classique : les électrons interagissent entre eux principalement par le biais de l'interaction coulombienne, et sont décrits par la distribution de Maxwell-Boltzmann. En revanche, pour des hautes densités et ou des températures relativement faibles, $\Lambda_e \geq 1$. Les électrons doivent être étudiés quantiquement : le principe d'exclusion de Pauli s'applique puisqu'ils sont dégénérés. Les électrons sont alors décrits par la statistique de Fermi-Dirac.

Application à la matière dense et tiède Dans le cas de la matière dense et tiède, Γ_i et Λ_e sont proches de 1. L'ensemble des termes définis ci-dessus doit alors être considéré. La modélisation de la matière est donc particulièrement difficile. Afin de comprendre son comportement, une première stratégie est d'utiliser des simulations de dynamique moléculaire quantique ab initio. Les ions sont traités de façon classique, en tenant compte de leurs interactions. Les électrons sont traités quantiquement, à l'aide de la théorie de la fonctionnelle densité. Ces calculs reposent sur les lois de base de la physique et n'ont pas besoin des simplifications décrites ci-dessus. Ils sont cependant particulièrement lourds et nécessitent un temps de calcul important. Ce point pouvant être rédhibitoire, des modèles simplifiés ont été mis en place, mais il est nécessaire de les valider expérimentalement [5].

1.1.3 Production de matière dense et tiède en laboratoire

Des densités d'énergie importantes sont nécessaires pour amener la matière dans le régime dense et tiède. Produites dans la nature par la gravité des corps célestes, elles ne sont reproductibles en laboratoire qu'en régime transitoire. En effet, les fortes pressions imposent à la matière de subir une détente hydrodynamique [6, 7], dont l'échelle de temps peut être déterminée à l'aide d'une loi d'échelle.

Considérons une cible d'épaisseur initiale e . Une fois chauffée, si la matière passe à l'état de plasma classique, elle se détend à la vitesse du son donnée par :

$$c_s = \sqrt{\frac{Zk_B T_e}{m_i}}, \quad (1.6)$$

avec T_e la température des électrons et m_i la masse d'un ion. La détente va modifier sensiblement la densité de la cible au bout d'un intervalle de temps :

$$\Delta t \simeq \frac{e}{c_s}. \quad (1.7)$$

Dans le cas d'une cible d'aluminium de 100 nm d'épaisseur, chauffée par une impulsion laser femtoseconde à une température de 5 000 K (conditions rencontrées dans les expériences décrites dans le chapitre 3), on obtient un temps de l'ordre de la dizaine de ps.

Le défi expérimental consiste donc à chauffer la matière sur une durée plus faible que la détente hydrodynamique. On parle alors de chauffage isochore. Il est de plus nécessaire de réaliser un dépôt énergétique homogène, c'est-à-dire qu'il faut obtenir une densité d'énergie semblable dans toute l'épaisseur de l'échantillon.

Selon les densités que l'on souhaite obtenir, plusieurs techniques sont utilisées : les techniques de compression par choc permettent de comprimer la matière au delà de la densité du solide. Les techniques de chauffage isochore permettent de chauffer l'échantillon, en gardant la densité solide. L'observation de la matière pendant la détente permet d'obtenir des densités plus faibles.

Compression par cellule à enclumes de diamant

Il existe des techniques de compression statiques. La principale consiste à insérer l'échantillon que l'on souhaite étudier entre deux diamants présentant une surface réduite. Ces derniers sont soumis à une importante force de compression qui se traduit, au niveau de l'échantillon, par une forte pression [8]. Ce dispositif est beaucoup utilisé en planétologie pour reproduire les conditions présentes dans les couches internes de planètes. Les équations d'état du fer dans les conditions du noyau terrestre ont ainsi pu être déterminées [9].

Les pressions peuvent atteindre quelques Mbar, soit celles correspondant à la matière dense et tiède, mais la matière reste à température ambiante. Certaines techniques ont été développées pour chauffer la matière, mais seule la partie basse température du diagramme de phase de la matière dense et tiède peut ainsi être atteinte.

Notons que d'autres techniques de compression (relativement) statiques existent, qui utilisent des explosions chimiques, des machines à air comprimé (gas gun) ou des machines à striction axiale (Z-pinch). Elles permettent d'obtenir des pressions supérieures. Mais les méthodes de compression dynamiques sont nécessaires pour obtenir des pressions ou des températures plus élevées.

Compression par choc laser

La focalisation d'un laser de quelques centaines de picosecondes et très énergétique (de l'ordre du kJ) sur la matière permet de la comprimer. L'absorption du laser crée un plasma en surface, dont la détente entraîne, par conservation de la quantité de mouvement, un déplacement de la matière vers l'intérieur de la cible (effet fusée). Un front de choc se propage alors en comprimant la cible [2]. L'irréversibilité du choc impose une augmentation de la température, jusqu'à atteindre quelques eV, et la densité peut augmenter jusqu'à un facteur 3 ou 4.

Cette méthode permet d'atteindre parmi les plus hautes pressions accessibles de nos jours, et a démontré son intérêt pour la détermination d'équations d'état de matériaux dans le régime dense et tiède [10, 11]. Mais les conditions de température et de densité atteignables sont nécessairement le long de la courbe de l'Hugoniot du choc, ce qui réduit la zone du diagramme de phase accessible. En particulier les températures sont trop élevées comparées aux intérieurs planétaires. Des méthodes ont été développées récemment pour obtenir des compressions quasi-isentropiques, et ainsi conserver des températures modérées [12, 13, 14].

Afin d'obtenir des compressions importantes, il est de plus nécessaire d'entretenir le choc avec des impulsions longues (plusieurs centaines de picosecondes au minimum). Le faisceau laser doit donc déposer une grande quantité d'énergie dans la cible, ce qui nécessite une installation de taille importante, et limite le nombre de tirs disponibles.

Chauffage isochore

- Chauffage par laser femtoseconde

Le premier moyen envisagé pour atteindre un chauffage isochore est également le plus simple. Un faisceau laser femtoseconde est focalisé sur une cible fine. S'il est modéré, le chauffage est alors suffisamment rapide pour avoir lieu avant la détente hydrodynamique [15, 16]. La matière est alors perturbée de manière isochore, c'est à dire à densité constante. La simplicité de ce dispositif permet de réaliser des expériences de type pompe-sonde « de table », c'est à dire sur des installations relativement modestes (voir par exemple [17, 18]).

Cette technique de chauffage nécessite des échantillons fins. En effet, l'énergie laser est déposée dans l'épaisseur de peau (typiquement quelques dizaines de nanomètres). La conduction permet de transporter l'énergie sur des longueurs plus importantes, mais l'épaisseur de la cible doit rester de l'ordre de quelques centaines de nanomètres au plus. D'après l'équation 1.7, ce point impose que les températures restent modérées, afin d'éviter une détente hydrodynamique trop rapide.

A l'échelle atomique, lors de la focalisation d'un faisceau laser sur une cible solide, les électrons présents dans l'épaisseur de peau oscillent dans le champ laser. Les collisions électrons-ions permettent aux électrons d'absorber l'énergie laser, par Bremsstrahlung inverse. Après un temps bref, les électrons sont thermalisés par les collisions électrons-électrons, et on peut définir une température électronique, différente de la température ionique, qui reste froide. La matière est alors hors de l'équilibre thermique. Si la cible est plus épaisse que l'épaisseur de peau, l'homogénéisation de la température électronique est réalisée par conduction thermique, à une vitesse de l'ordre de la centaine de nm par

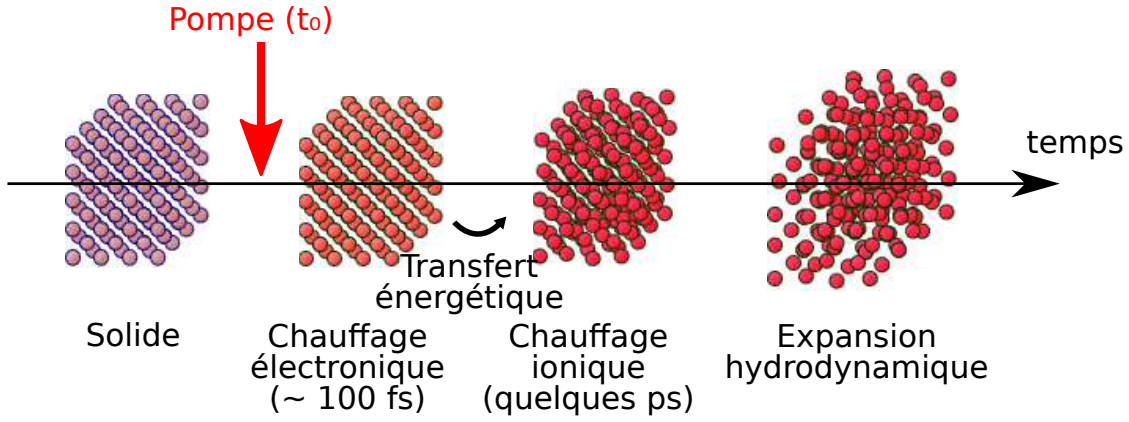


FIGURE 1.2 – Principe du chauffage isochore d'un solide par laser femtoseconde. L'énergie du faisceau est déposée sur les électrons de la cible. Le transfert énergétique vers les ions se déroule sur une échelle de quelques picosecondes, suivie par l'expansion hydrodynamique sur une échelle de temps qui dépend de l'épaisseur de la cible et de l'énergie déposée.

ps. L'énergie est ensuite transférée au réseau puis aux ions sur une échelle picoseconde, via les collisions électrons-phonons et électrons-ions. La physique de ce transfert est décrite plus loin dans la partie 1.2.2. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermique augmente avec la quantité d'énergie déposée, il est de l'ordre de quelques picosecondes. La figure 1.2 résume la physique se déroulant lors d'un dépôt d'énergie laser femtoseconde.

Cette méthode a été proposée pour atteindre le régime dense et tiède. Les températures sont cependant limitées à la partie basse du diagramme de phase de la matière dense et tiède. Cette technique a néanmoins l'avantage d'être relativement facile à mettre en œuvre et accessible sur une installation laser de taille modérée (laser « de table »). Elle est de plus particulièrement adaptée pour exciter la matière dans un état hors de l'équilibre thermique.

- Chauffage par protons

Afin d'obtenir des températures plus élevées, il faut réduire l'influence de la détente hydrodynamique. En suivant l'équation 1.7, il est nécessaire d'utiliser une cible plus épaisse. Le chauffage doit donc être assuré par des particules présentant une « épaisseur de peau » plus importante. Les protons sont donc particulièrement adaptés.

L'interaction d'un laser ultra intense (d'intensité supérieure à 10^{18} W/cm²) sur un solide produit un plasma de surface. Des électrons sont fortement accélérés vers l'intérieur de la cible. Si celle-ci est mince, les électrons sortent de la face arrière avec des vitesses relativistes. Ils sont à l'origine d'un champ électrique suffisant pour ioniser les atomes d'hydrogène se trouvant sur la surface, puis accélérer les protons ainsi formés jusqu'à plusieurs MeV [19]. La durée du faisceau de protons ainsi obtenu est de l'ordre de la picoseconde. Elle augmente rapidement en s'éloignant de la cible, à cause de la dispersion du temps de vol des particules en fonction de leur énergie. Elle peut ainsi atteindre quelques dizaines de ps après une centaine de μm .

L'absorption de ces protons par une seconde cible (cible chauffée) suit la courbe de Bragg (Cf. figure 1.3) : le dépôt suit un plateau, correspondant au ralentissement

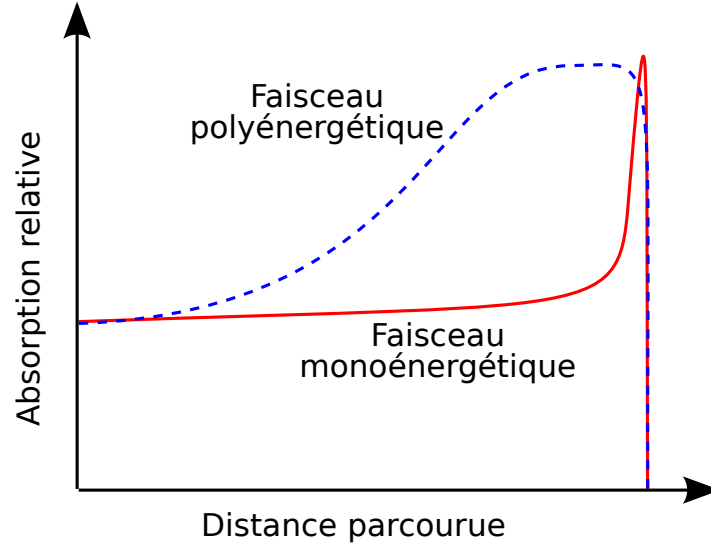


FIGURE 1.3 – Représentation schématique de l’absorption d’un faisceau de protons dans un milieu homogène. Dans le cas d’un faisceau mono-énergétique (rouge), on observe un plateau aux petites distances. Les protons ionisent les atomes rencontrés sur leur trajet. Au fur et à mesure de leur perte d’énergie, la section efficace d’interaction augmente, ce qui induit l’apparition d’un pic d’absorption jusqu’à l’arrêt du proton. Dans le cas d’un faisceau poly-énergétique, le pic de Bragg de chaque proton est décalé. L’absorption du faisceau présente donc un aspect plus plat, et le dépôt est quasi homogène sur une épaisseur importante.

du proton, puis on observe un maximum d’absorption (pic de Bragg), à l’endroit où la particule est arrêtée. Le pic est élargi si le faisceau n’est pas mono-énergétique. La longueur du plateau et la position du pic dépendent de l’énergie des protons, ainsi que du matériau de la cible chauffée. L’ordre de grandeur est de quelques micromètres pour un faisceau de protons de quelques MeV. Un chauffage quasi-homogène est ainsi réalisable dans une échelle de l’ordre de la dizaine de picoseconde [20]. Cette durée étant supérieure au temps caractéristique de l’équilibration, on peut considérer la matière à l’équilibre thermique.

Le chauffage par protons permet donc de réaliser un chauffage isochore de cibles épaisses. Il est donc possible de chauffer à des températures plus élevées que le chauffage par laser femtoseconde, et atteindre une zone plus importante du diagramme de phase de la matière dense et tiède. Cependant, le dépôt est trop long pour que la matière soit considérée hors de l’équilibre thermique. Pour atteindre ce régime, il est nécessaire de déposer l’énergie sur un temps sub-picoseconde, tout en gardant une profondeur de pénétration importante. Ces caractéristiques peuvent être atteintes à l’aide des rayons X.

- Chauffage par faisceaux X

Les lasers à électrons libres présentent des caractéristiques uniques en terme de quantité de photon, avec une durée de quelques dizaines de femtosecondes. Cette source est très prometteuse pour l'étude de la matière dense et tiède, à l'échelle sub-picoseconde [21].

Les photons X sont absorbés par les électrons de cœur, et leur transmettent une énergie beaucoup plus importante que les photons optiques. Les X pénètrent dans la cible plus profondément que les faisceaux optiques ce qui permet de chauffer une cible épaisse. Pour l'aluminium par exemple, les photons de quelques keV pénètrent des distances micrométriques. Récemment, de l'aluminium a ainsi été chauffé de manière homogène jusqu'à une quarantaine d'eV [22]. Le dépôt énergétique est réalisé pendant la durée du faisceau X (sub-picoseconde). La matière est alors hors de l'équilibre thermique. Ce dispositif permet de soulever de nouvelles problématiques, comme la thermalisation des électrons puisque les électrons excités par les X ont une énergie très importante. Notons cependant que la complexité de ces dispositifs impose des contraintes importantes d'un point de vue du coût et de la disponibilité du temps de faisceau.

1.1.4 Etude des propriétés physiques de la matière dense et tiède

Dans le cas de la physique des solides et de la physique de plasma, les propriétés microscopiques de la matière sont facilement modélisables.

Dans les solides, les ions sont positionnés dans un réseau ordonné, et ne peuvent que bouger autour de leur position d'équilibre. Les électrons sont dégénérés et suivent la statistique de Fermi-Dirac. Ils sont structurés en bandes (conduction, valence ...). La température étant très petite devant la température de Fermi, on peut étudier son effet à l'aide d'un traitement perturbatif.

Dans les plasmas, les électrons sont classiques et les ions ne sont pas corrélés. On peut négliger les effets potentiels, et ne considérer que les collisions. Dans ces deux cas, les simplifications réalisées à l'échelle microscopique permettent de calculer les propriétés de la matière à notre échelle : des modèles relativement simples permettent de déterminer les grandeurs macroscopiques, comme par exemple les coefficients de transport (conductivités optique, électrique, thermique...) ou les équations d'état.

Dans le cas de la matière dense et tiède, les électrons sont dégénérés, mais leur température est de l'ordre de celle de Fermi, et son effet ne peut plus être étudié avec un traitement perturbatif. Pour les ions, les effets potentiels et les effets cinétiques sont du même ordre. La physique à l'échelle microscopique est donc compliquée, et les simplifications décrites plus haut ne sont plus valables. Il n'existe pas de modèle aussi simple permettant de comprendre les propriétés macroscopiques de la matière.

La stratégie mise en œuvre actuellement repose sur l'utilisation de simulations de dynamique moléculaire quantique *ab initio*. Un petit nombre d'atomes est reproduit numériquement, dans lequel est déposé la quantité d'énergie que l'on souhaite reproduire. On laisse ensuite évoluer ce système en traitant les ions classiquement et les électrons quantiquement dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle densité. On déduit les propriétés de la matière, à l'échelle macroscopique, à partir de la structure

spatiale ionique et de la structure d'états électroniques déterminées par la simulation.

Ces dernières années, un important travail a été réalisé, de dialogue entre les simulations de dynamique moléculaire quantique et les expériences [24]. Dans un premier temps, les mesures des équations d'état ainsi que des coefficients de transport ont été basées sur des diagnostics optiques, comme le VISAR (« Velocity Interferometer System for Any Reflector ») ou la SOP (« Self Emission Pyrometry »). Les simulations étaient alors ajustés sur des sorties indirectes, puisqu'à l'échelle macroscopique.

Plus récemment, les études ont cherché à comprendre la matière dense et tiède directement à l'échelle microscopique. C'est l'échelle à laquelle la physique est complexe et l'échelle naturelle des calculs de dynamique moléculaire quantique. Plusieurs diagnostics X ont démontré leur intérêt :

L'étude de la diffusion Thomson d'un rayonnement X a ainsi permis d'obtenir des informations sur la corrélation des ions dans l'aluminium [25], ou d'observer des plasmons dans du béryllium [26]. Avec ce même diagnostic, des mesures sur un laser X à électrons libres ont permis de déterminer les températures ionique et électronique d'un échantillon d'hydrogène déposé dans un état hors de l'équilibre thermique [27].

La diffraction X permet de déterminer si la matière présente un réseau ionique avec un ordre à longue portée. La transition solide-liquide ou solide-matière dense et tiède peut ainsi être mesurée [28]. Cette mesure a par exemple été effectuée dans l'InSb [29] et dans l'aluminium [17].

La spectroscopie d'absorption X permet de déterminer l'ordre à courte portée de la matière. De telles expériences ont par exemples été réalisées sur du vanadium [30] ou de l'aluminium [31]. Dans cette thèse, nous avons utilisé le diagnostic de spectroscopie d'absorption X près des seuils (XANES), qui présente l'intérêt d'être sensible à la fois à la densité d'états électroniques, et à la distribution spatiale des ions, c'est à dire les deux grandeurs déterminées par les calculs de dynamique moléculaire quantique. Il permet par conséquent de valider les simulations à leur échelle naturelle. Ce diagnostic sera détaillé dans la partie 1.4.

1.2 Physique hors de l'équilibre électrons-ions

1.2.1 Contexte

Le chauffage par laser optique femtoseconde a la particularité de porter la matière dans un régime hors de l'équilibre thermique électron-ion : l'énergie est déposée sur les électrons, et les ions restent froids. Les transferts énergétiques électrons-ions prennent place ensuite, lors du processus appelé équilibration thermique.

L'étude de la matière hors équilibre permet de suivre la dynamique de l'équilibration ainsi que la réponse du réseau ionique aux électrons. Elle permet également de comprendre comment se déroulent les transitions de phase hors de l'équilibre thermique. Plusieurs phénomènes ont été mis en évidence.

Le premier processus est appelé fusion thermique. Les électrons sont chauffés rapidement. Le transfert énergétique avec les ions induit une augmentation de la température ionique. Lorsque cette dernière atteint la température de fusion, la matière passe à l'état liquide. Ce phénomène a été observé par exemple dans l'aluminium, via des mesures de réflectivité [32] ou de diffraction [17].

Dans les matériaux covalents, la rigidité du réseau ionique est dû aux liaisons moléculaires. Ces dernières sont rompues dès que la température électronique augmente. La fusion est donc très rapide et indépendante de la température ionique. On parle de fusion non thermique. Ce phénomène a été observé par exemple dans le GaAs [33] ou dans le GeSb [34].

A l'inverse, dans certains matériaux, on observe un retard à la fusion : les calculs ab initio de ce phénomène montrent que la température de fusion est plus élevée quand la matière est hors équilibre. Ce phénomène a été interprété comme étant lié à la modification importante de la densité d'états électroniques lorsque les électrons atteignent une température élevée. Les liaisons du réseau ionique sont ainsi renforcées, ce qui conduit à « retarder » la fusion, pour une température ionique au delà de la température de fusion [35]. Cet effet, nommé renforcement des liaisons ou « bond hardening » a par exemple été observé dans l'or à l'aide de la diffraction électronique [36].

Ces observations sont récentes et la physique correspondante est complexe. Les conclusions des études sont parfois contradictoires et dépendent beaucoup du matériau considéré. Dans cette thèse, nous avons choisi d'aborder cette question avec un nouveau diagnostic, la spectroscopie d'absorption X près des seuils (XANES) résolue en temps, qui sonde à la fois la structure électronique et l'ordre local ionique de la matière. La nouveauté d'une telle approche nous a conduit à choisir d'étudier l'aluminium. En effet, la situation physique est relativement simple puisque ni la fusion non thermique, ni le renforcement de liaison ne sont attendus, ce qui permet d'étudier séparément le processus de l'équilibration.

Nos résultats expérimentaux sont présentés et interprétés dans le chapitre 3. Les considérations théoriques sont introduites dans cette partie. Dans un premier temps, nous détaillons le modèle à deux températures, communément utilisé pour décrire la matière hors de l'équilibre thermique. Il est basé sur trois coefficients : les capacités thermiques électronique et ionique, ainsi que le coefficient de couplage électrons-ions. Les différents modèles utilisés pour les décrire sont abordés dans la suite de cette partie. Enfin le comportement du modèle à deux températures est présenté dans le cas simple de l'aluminium.

1.2.2 Modèle à deux températures

Lors de l'interaction avec un faisceau laser ultra-bref, la matière se retrouve hors de l'équilibre thermique : les électrons sont rapidement excités par le champ électrique (en quelques dizaines de femtosecondes), alors que les ions restent globalement non perturbés. Le transfert d'énergie électrons-ions, qui se déroule par la suite, est communément décrit à l'aide du modèle à deux températures. Introduit dans les années 70 par Anisimov *et al.* [37], ce modèle suppose que les populations électroniques et ioniques soient thermalisées. La variation des deux températures dépend d'une part, localement, de la différence de température entre les deux populations, et d'autre part des gradients spatiaux de température. Mathématiquement, elle est décrite par le couple d'équations suivant :

$$C_e \frac{dT_e}{dt} = \gamma(T_e)(T_i - T_e) + \nabla \cdot (\kappa_e \nabla T_e) + S(t) \quad (1.8)$$

$$C_i \frac{dT_i}{dt} = \gamma(T_e)(T_e - T_i) + \nabla \cdot (\kappa_i \nabla T_i) \quad (1.9)$$

γ est le coefficient de couplage électron-phonon, C_e et C_i respectivement les capacités thermiques électronique et ionique. Le paramètre $S(t)$ décrit le dépôt laser. κ_e et κ_i sont respectivement les conductivités électronique et ionique. La conductivité ionique est négligeable devant les autres termes. La conductivité électronique est souvent négligée dans les études récentes, ce qui est correct dans le cas d'absence de gradients thermiques (par exemple dans le cas d'une cible fine par rapport à l'épaisseur de peau).

1.2.3 Détermination des coefficients du modèle à deux températures

Cette partie se propose de détailler comment sont déterminés, dans la littérature, les coefficients γ , C_i et C_e du modèle à deux températures

Coefficient de couplage électrons-ions

Le coefficient de couplage électrons-ions γ est calculé à partir du taux d'échange d'énergie électronique :

$$\frac{\partial E_e}{\partial t} = \gamma(T_i - T_e) = \frac{\pi^2}{6} \frac{m_e c_s^2 n_e}{\tau(T_e) T_e} \quad (1.10)$$

Avec c_s la vitesse du son, et $\tau(T_e)$ le temps caractéristique de relaxation des électrons. A l'équilibre thermique, ce dernier correspond aux diffusions électrons-ions, et est inversement proportionnel à la température électronique, ce qui impose que γ soit constant [38]. γ est alors mesuré à froid à partir de mesures de phonons [39]. Ce modèle simple est largement utilisé dans les études d'interaction laser ultra-bref - métal. C'est celui que nous avons utilisé par la suite.

Notons cependant que la dépendance de γ avec la température électronique n'est plus négligeable pour des fortes intensités laser, et doit être considérée pour comprendre les observations [18]. Le temps de relaxation des électrons doit alors inclure également les diffusions électrons-électrons [40]. Pour des températures encore plus élevées, il faut de plus considérer la modification de la densité d'états électronique [35].

Capacité thermique ionique

La capacité thermique ionique est définie comme la quantité d'énergie nécessaire pour augmenter la température des ions d'une quantité donnée :

$$C_i = \frac{\partial E_i}{\partial T_i} \quad (1.11)$$

Elle est calculée à partir de l'équation d'état, $p = f(T, \rho)$. Dans une équation d'état à 2 températures, les ions sont traités de la même façon qu'à l'équilibre, et un terme correspondant à la contribution électronique est ajouté : $p = p_{ion} + p_{électron}$. Par construction, C_i dépend donc essentiellement de la température ionique. Dans cette thèse, nous avons utilisé le code ESTHER, qui est basé sur les équations d'état à deux températures de type BFL (Cf. partie 3.2.3). C_i dépend alors très faiblement de la température ionique jusqu'à quelques eV, sauf au niveau de la température de fusion. Le changement de phase nécessite en effet un apport énergétique non transformé en augmentation de la température (chaleur latente).

Capacité thermique électronique

La capacité thermique électronique est définie comme la quantité d'énergie nécessaire pour augmenter la température des électrons d'une quantité donnée :

$$C_e = \frac{\partial E_e}{\partial T_e} \quad (1.12)$$

Pour déterminer son évolution en fonction de la température, il est nécessaire de modéliser les électrons. A température ambiante, leur comportement peut être appréhendé avec le modèle de Sommerfeld qui tient compte du principe d'exclusion de Pauli. A plus haute température, les interactions entre électrons tendent à être négligeables, et les électrons peuvent être modélisés comme un gaz parfait. Ces deux modèles sont présentés dans cette partie.

Modèle du Gaz parfait

Ce modèle suppose l'absence d'interaction entre les particules, en dehors des collisions. Dans un gaz neutre, il est valable à basse pression. Dans un plasma, ce modèle peut être appliqué aux électrons quand la température est suffisamment haute pour que les effets d'interaction électrostatique entre particules soient négligeables devant les effets thermiques. La fonction de distribution des électrons est alors décrite par la statistique de Maxwell-Boltzmann : à la température T , le nombre d'électrons f_{MB} ayant une vitesse comprise dans un intervalle $d\vec{v}$ autour de \vec{v} est donné par :

$$f_{MB}(\vec{v}) = n_e \left(\frac{m}{2\pi k_B T_e} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T_e} \right) \quad (1.13)$$

Avec n_e , le nombre d'électrons par unité de volume, donné par la condition de normalisation :

$$n_e = \int f_{MB}(\vec{v}) d\vec{v} \quad (1.14)$$

Dans ce modèle, on néglige les interactions entre particules. On peut donc identifier l'énergie d'un électron à son énergie cinétique, qui est donnée, en moyenne et pour chaque degré de liberté par :

$$\mathcal{E}_e = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}m \int v^2 f_{MB}(v) dv = \frac{1}{2}k_B T_e \quad (1.15)$$

L'énergie interne du gaz d'électrons par unité de volume est par conséquent égale à $3/2 n_e k_B T_e$. La capacité calorifique à volume constant est alors donnée par :

$$C_e = \left(\frac{\partial E_e}{\partial T_e} \right)_{V, n_e} = \frac{3}{2} k_B n_e \quad (1.16)$$

Notons que ce terme ne dépend pas de la température, et vaut pour l'aluminium à la densité solide $3,7 \times 10^6 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-3}$.

Modèle de Fermi

A plus basse température, ou à plus haute densité (par exemple dans un métal à température ambiante), les électrons sont dégénérés. L'application du principe d'exclusion de Pauli impose d'utiliser la fonction de distribution de Fermi-Dirac :

$$f_{FD}(\vec{v}) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_e - \mu}{k_B T_e}\right)} \quad (1.17)$$

μ étant le potentiel chimique. Ce dernier est donné par $\mu = k_B T_0$, avec T_0 une température, définie de façon à ce que la fonction de distribution f_{FD} respecte la condition de normalisation. A température nulle, elle est nommée température de Fermi, T_F : les états de plus faible énergie sont occupés, les autres sont vides. Lorsque la température augmente, certains états sous T_F se vident, et certains au-dessus se remplissent. La pente de la fonction de distribution est adoucie.

Pour tenir compte du nombre d'états disponibles pour les électrons dans le métal, la condition de normalisation prend alors la forme :

$$n_e = \int f_{FD}(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon \quad (1.18)$$

$g(\epsilon)$ représentant la densité d'états, qui vaut, en assimilant les électrons à un gaz d'électrons libres (donc sans interactions) :

$$g(\epsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon} \quad (1.19)$$

L'expression de la capacité thermique des électrons est alors obtenue à l'aide d'un développement de Sommerfeld [41], et révèle une dépendance linéaire en T_e , quand $T_e \ll T_F$:

$$C_e = \left(\frac{\partial E_e}{\partial T_e} \right)_{V, n_e} = \frac{\pi^2}{2} k_B n_e \frac{T_e}{T_F} \quad (1.20)$$

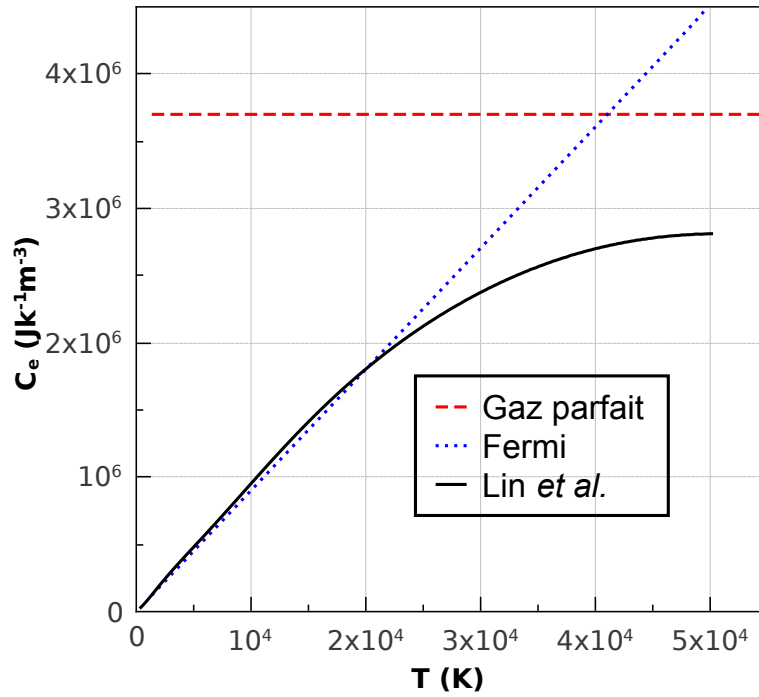


FIGURE 1.4 – Evolution de la capacité thermique des électrons en fonction de la température selon différents modèles. Le modèle du gaz parfait, selon lequel la capacité est constante, n'est valable que pour les hautes températures. Pour des températures faibles devant la température de Fermi, le modèle du gaz d'électrons libres dans un métal (modèle de Fermi) fait varier linéairement la capacité en fonction de la température. Une estimation précise de la capacité entre ces deux modèles a été calculée par Lin *et al.* dans le cas de l'aluminium [38].

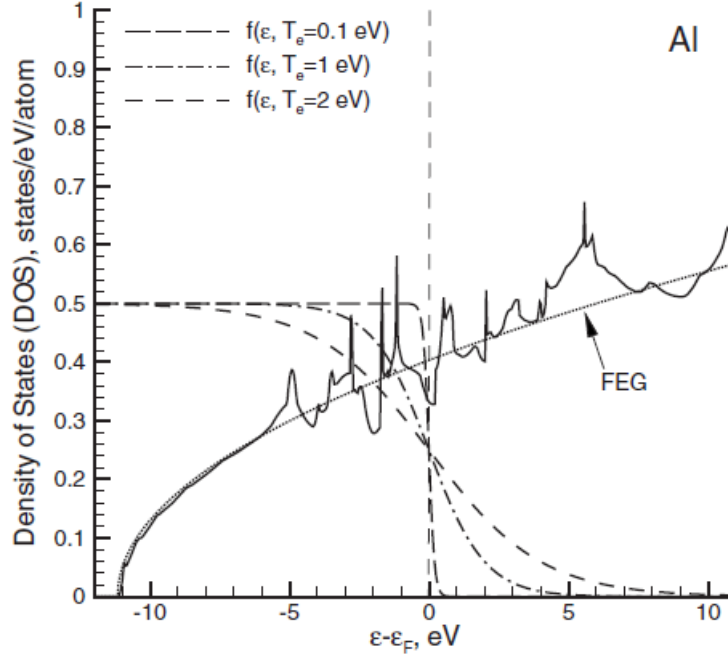


FIGURE 1.5 – Densité d'états de l'aluminium, autour de l'énergie de Fermi ϵ_F , selon un calcul ab initio (*trait plein*) [38], comparé au modèle du gaz d'électrons libres (« FEG », *pointillés*). Le comportement de la fonction de distribution de Fermi-Dirac est représenté, à différentes températures électroniques (*tirets*). Pour des basses températures, les états sous l'énergie de Fermi (ϵ_F) sont totalement occupés, les états au-dessus sont vides. Avec l'augmentation de la température, certains états au-dessus de ϵ_F peuvent se dépeupler, au profit des états au-dessus. La pente de la fonction de distribution s'adoucit.

La figure 1.4 présente l'évolution de la capacité thermique des électrons en fonction de la température selon ces modèles (gaz parfait et modèle de Fermi). Sur la même figure est reportée un calcul réalisé par Lin *et al.* à partir du modèle de Fermi, mais au delà de la zone où T_e est négligeable devant T_F [38]. On observe que C_e passe continument de son approximation du modèle de Fermi à faible température vers celle du gaz parfait. Le calcul de Lin *et al.* a été réalisé dans le cas de l'aluminium. En effet, sa densité d'état est très proche d'un gaz d'électrons libre, comme on peut le voir sur la figure 1.5.

Notons que dans d'autres matériaux, la description de C_e est plus compliquée, et nécessite de connaître précisément la densité d'états électroniques. En effet, l'hypothèse du gaz d'électrons libres est assez forte, et ne considère pas l'existence de bandes d'énergie dans les métaux. Une estimation plus correcte de la densité d'états nécessite un calcul quantique de la structure électronique du métal. Lin *et al.* l'ont réalisé pour différents métaux, à l'aide de la théorie de la fonctionnelle densité (TFD), en utilisant le « Vienna ab initio simulation package » (VASP) [38], en ne prenant en compte que les électrons de valence, considérant les autres électrons comme des électrons de cœur. Dans l'argent, le cuivre et l'or, l'hypothèse du gaz d'électrons libres est invalidée par la présence de la bande d à proximité du niveau de Fermi, qui commence à se dépeupler avec une faible augmentation de la température. Dans le nickel et le platine, la bande d est presque pleine à température nulle. Le modèle du gaz d'électrons libres est donc non valable.

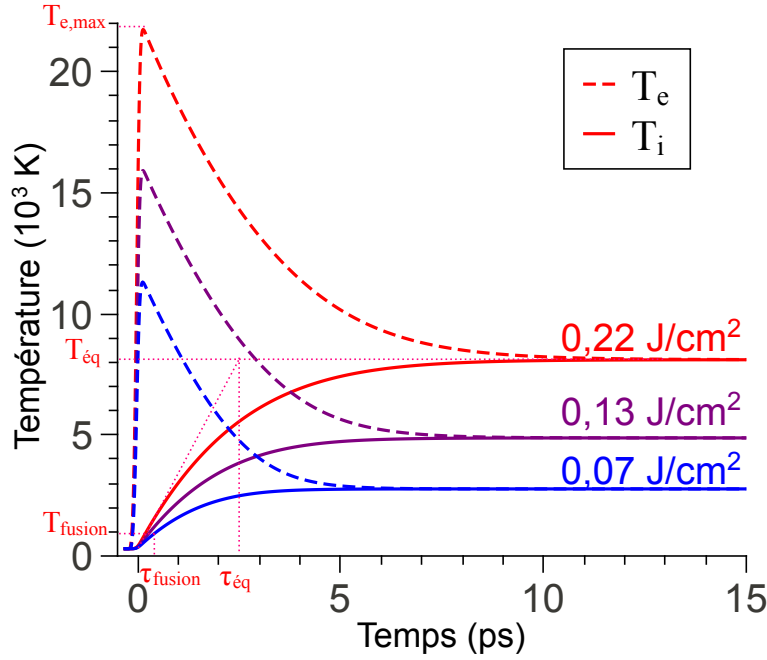


FIGURE 1.6 – Modèle à deux températures : évolution de la température électronique (*pointillés*) et ionique (*traits pleins*) en fonction du temps pour trois différents flux absorbés, lors de l'interaction d'un faisceau laser à 800 nm sur une cible d'aluminium de 100 nm d'épaisseur. L'énergie est déposée sur les électrons pendant la durée du faisceau. L'équilibration électron-ion est atteinte en quelques picosecondes, et arrive plus rapidement quand le flux laser diminue. Dans ce modèle, les effets spatiaux sont négligés. Les températures utilisées dans les figures 1.7 et 1.8 sont définies pour le plus haut flux ($0,22 \text{ J.cm}^{-2}$)

1.2.4 Application à l'aluminium

Comme précédemment mentionné, nous avons choisi dans cette thèse d'étudier l'aluminium pour sa simplicité. Pour comprendre le comportement du modèle à deux températures, nous avons résolu numériquement les équations 1.8 et 1.9 dans le cadre de l'aluminium. Nous avons utilisé un schéma implicite, avec un pas de temps fixé à 10 fs. Les résultats décrits dans cette partie reproduisent le cas d'une cible mince d'aluminium (100 nm) excitée par un faisceau optique dont la forme temporelle suit une gaussienne de 120 fs à mi-hauteur. Les termes de conduction ont été négligés. Les capacités thermiques électroniques et ioniques, C_e et C_i , ainsi que le coefficient de couplage électron-ion γ sont issues de la référence [38].

La figure 1.6 présente l'évolution des températures électronique et ionique en fonction du temps pour différents flux lasers absorbés. L'énergie est déposée sur les électrons, ce qui induit un fort déséquilibre électrons-ions, qui prend fin en quelques picosecondes. Pour un flux donné, T_e augmente rapidement sous l'effet du dépôt laser. Elle décroît ensuite quasi-exponentiellement de la température maximale $T_{e,max}$ à la température d'équilibration T_{eq} . La température ionique croît de 300 K à T_{eq} , en suivant une loi proche d'une exponentielle $\exp(-t/\tau_{eq})$, ce qui définit un temps caractéristique de l'équilibration τ_{eq} .

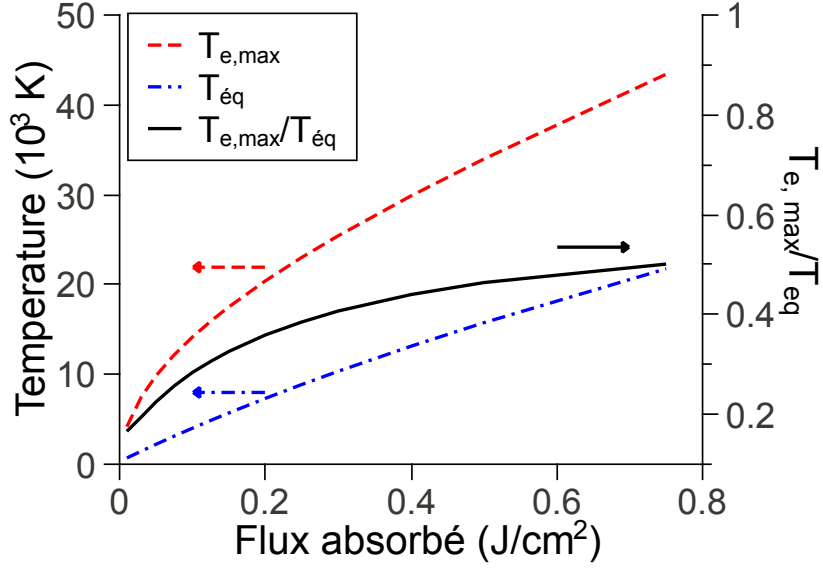


FIGURE 1.7 – Modèle à deux températures : comportement aux limites en fonction du flux laser absorbé. (*Echelle de gauche*) Température électronique à la fin du dépôt (*pointillés rouge*) et température d'équilibration électron-ion (*traits-points bleus*). Ces grandeurs sont définies dans la figure 1.6. (*Echelle de droite*) Rapport $T_{e,max}/T_{eq}$.

La température $T_{e,max}$ ne dépend que de l'énergie absorbée et de C_e . La température d'équilibration T_{eq} dépend à la fois de C_e et de C_i . Enfin le temps d'équilibration τ_{eq} dépend de C_e , C_i et γ .

On remarque que le temps d'équilibration augmente avec l'énergie déposée. Ce comportement est dû à l'augmentation importante de la capacité électronique C_e avec la température électronique T_e , ce qui limite la vitesse de décroissance de T_e . La figure 1.7 résume le comportement du modèle en fonction du flux absorbé. La température électronique à la fin de dépôt ($T_{e,max}$), la température obtenue après l'équilibration (T_{eq}), ainsi que le rapport de ces deux grandeurs sont représentés. On remarque que la température d'équilibration augmente quasiment linéairement avec le flux incident, ce qui est dû d'une part aux faibles variations de l'absorption laser dans ce régime de fluences (Cf. Figure 3.15), et d'autre part à la constance de la capacité ionique. En effet, une fois l'équilibre thermique atteint, l'énergie est principalement stockée dans les ions, à cause du rapport des masses avec les électrons. La capacité ionique étant constante, la quantité d'énergie déposée est linéaire avec la température.

En revanche, la température $T_{e,max}$ est proportionnellement plus importante à bas flux, ce qui est dû à la faiblesse relative de la capacité électronique C_e aux basses températures : un même apport d'énergie induit une plus forte augmentation de température électronique.

L'échelle de gauche de la figure 1.8 présente le temps d'équilibration. Il est de l'ordre de quelques picosecondes, et augmente avec le flux absorbé. Sur l'échelle de droite, est représenté le temps nécessaire pour que T_i atteigne la température de fusion (933 K pour l'aluminium). Il diminue très vite pour atteindre moins de 200 fs dès que le flux absorbé dépasse $0,2 \text{ J.cm}^{-2}$.

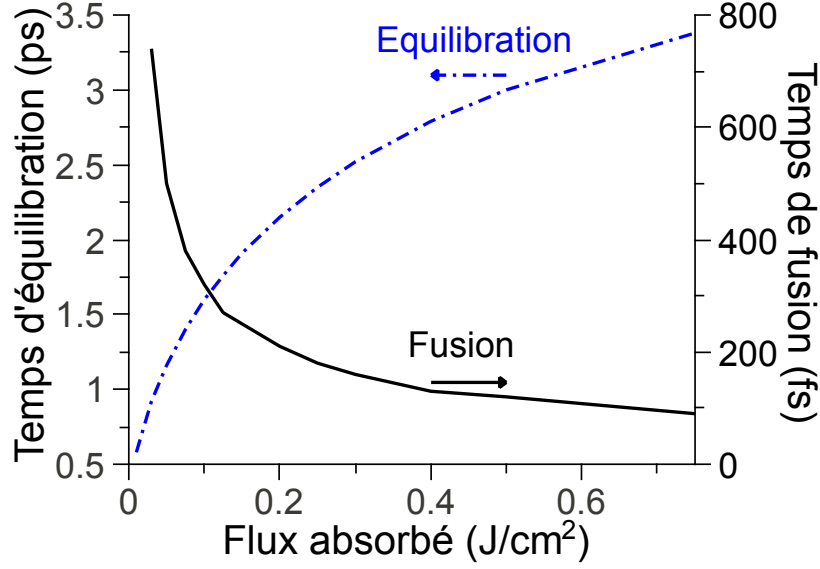


FIGURE 1.8 – Modèle à deux températures : comportement aux limites en fonction du flux laser absorbé. (*Echelle de gauche*) Temps d'équilibration τ_{eq} , estimé à partir d'un loi exponentielle. (*Echelle de droite*) Temps d'atteinte de la température de fusion τ_{fusion} : 933 K. Ces grandeurs sont définies dans la figure 1.6.

Ce modèle suppose l'établissement, avant l'équilibration, des deux températures T_e et T_i dans l'échantillon. Il est par conséquent nécessaire que la cible ait été chauffée de manière homogène. Dans le cas d'une cible mince (de l'ordre de l'épaisseur de peau), cette hypothèse est correcte, mais une analyse plus détaillée est nécessaire si l'épaisseur de la cible est plus importante. De même, dans le cas d'un chauffage important (au-dessus du seuil d'ablation), la pression augmente dans l'échantillon, et la température de fusion est dépassée, ce qui induit des changements d'état dans la cible. Ces deux effets vont induire une détente hydrodynamique, qui se traduit par des changements de densité de la cible (équilibration non isochore). Le modèle à deux températures doit alors être accompagné d'une description hydrodynamique, comme on le verra dans la partie 3.2.3.

1.3 Détermination expérimentale des propriétés microscopiques de la matière

Dans cette partie, nous traitons de méthodes expérimentales utilisées pour déterminer les propriétés microscopiques de la matière, dans le cadre de l'étude de la matière dense et tiède, et de la matière hors équilibre.

1.3.1 Mesures optiques

La première idée consiste à porter la matière dans un état excité à l'aide d'un premier faisceau (faisceau « pompe »), et à la sonder à l'aide d'un second faisceau (faisceau « sonde »). Lors d'une compression par choc, les équations d'état peuvent être mesurées à l'aide de dispositifs optiques. La SOP (« Self Emission Pyrometry ») est un dispositif de mesure, résolue en temps, de l'émission propre de la cible. Elle permet de déterminer la température de la surface de la cible. Le VISAR (« Velocity Interferometer System for Any Reflector ») utilise un interféromètre, couplé à un faisceau laser se réfléchissant sur le front du choc. Il permet donc directement de mesurer la réflectivité, liée à la conduction optique. Le mouvement du front du choc modifie de plus les franges d'interférences avec l'effet Doppler. Ce diagnostic permet donc également de déterminer la vitesse du choc. De plus, les relations d'Hugoniot sont vérifiées le long du choc, ce qui permet de déterminer les équations d'état.

En dehors d'un choc, des mesures de réflectivité et de déphasage d'un faisceau optique permettent de calculer la constante diélectrique, avec une résolution temporelle pouvant descendre jusqu'à quelques dizaines de femtosecondes. Néanmoins, le lien avec les équations d'état et les coefficients de transport est indirect, et nécessite d'utiliser un modèle, comme le modèle de Drude par exemple [42].

Dans l'étude de la matière hors équilibre, un effort important a été réalisé pour étudier les transitions ultra-rapides, notamment dans le silicium [43], la silice [44] ou dans l'aluminium [45, 32]. Comme on le verra dans la partie 3.1.1, il est difficile de séparer les différents phénomènes physiques contribuant au comportement optique de la matière, et l'analyse des données expérimentales peut se révéler ambiguës.

1.3.2 Diffraction X ou électronique

Afin d'obtenir une information plus directe et microscopique, il est possible de sonder la matière à l'échelle de l'atome. Les rayons X, dont la longueur d'onde est de l'ordre de la distance inter-atomique, sont des candidats pertinents.

La diffraction X repose sur l'étude de la réponse de la matière cristalline à un rayonnement dans le domaine des X. Le nuage électronique d'un atome est déplacé par le champ électrique d'un rayonnement électromagnétique. Du fait de sa masse, le noyau reste relativement immobile. Le dipôle électrique ainsi créé rayonne à la même fréquence que le rayonnement incident.

Si plusieurs atomes sont excités par le même rayonnement, chacun émet une onde à la même fréquence, qui va interférer avec celle des voisins. Dans un cristal, la répétition du réseau assure l'existence d'interférences constructives à certains angles, à condition que le déphasage corresponde à un nombre entier de longueurs d'onde, selon la loi de Bragg :

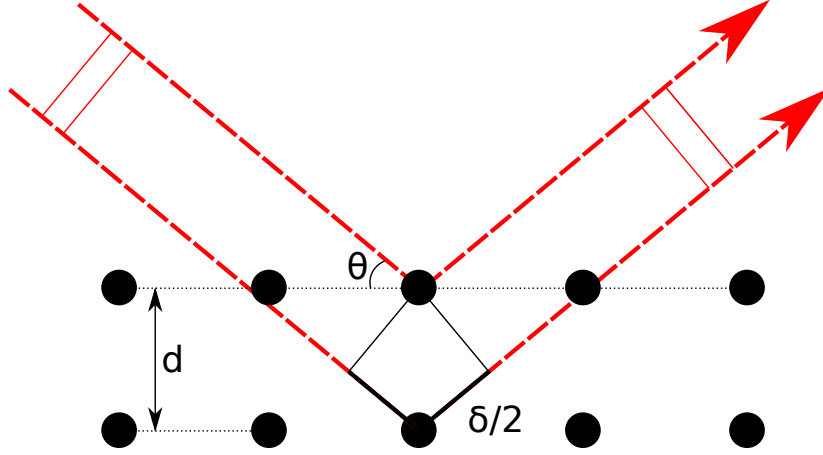


FIGURE 1.9 – Loi de Bragg : Deux rayons conduisent à une interférence constructive à la condition que δ , le déphasage entre eux corresponde à un nombre entier de longueurs d'ondes (Cf. équation 1.21).

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (1.21)$$

avec λ la longueur d'onde du rayonnement X, θ l'angle d'incidence du rayonnement par rapport à un plan d'atomes diffusants, d la distance entre deux plans diffusants, et n un entier. Les grandeurs sont définies dans la figure 1.9. La diffusion d'une source X monochromatique et unidirectionnelle ne s'effectue par conséquent que dans certaines directions. L'analyse de ces pics de diffraction permet de déterminer l'organisation globale des atomes, on parle d'ordre à longue portée, ou ordre global.

Dans le cas du liquide ou de la matière dense et tiède, l'absence d'ordre global empêche l'établissement d'interférences constructives sur un grand nombre d'atomes, et les pics de diffraction disparaissent. Notons que les photons peuvent être remplacés par des électrons [46, 47]. L'étude de la diffraction électronique est basée sur le même principe. Les électrons étant des particules chargées, ils interagissent avec les populations ioniques et électroniques présentes dans la matière via la force de Coulomb.

Ces deux diagnostics permettent, avec une résolution temporelle de l'ordre de la durée de la source X ou électronique, de mettre en évidence la perte d'ordre global (ordre à longue portée), correspondant à la transition solide-liquide ou solide-matière dense et tiède [48, 28]. Cette transition a par exemple été mesurée avec une résolution de l'ordre de la dizaine de picoseconde dans l'aluminium [49] ou la pyridine [50] et de l'ordre de la picoseconde dans l'InSb [29] et l'aluminium [17].

La diffraction est donc un diagnostic permettant d'étudier la matière à l'échelle atomique, l'information obtenue correspondant à l'ordre global ionique. Cependant, ce diagnostic ne donne pas d'information au delà de la température de fusion, puisque l'ordre global est rompu. Pour l'étude de la matière hors de l'équilibre thermique, il serait intéressant de pouvoir suivre le comportement des ions au delà de la fusion, ainsi que d'obtenir des informations sur la structure électronique. Ces deux possibilités sont offertes par la spectroscopie d'absorption X près des seuils (XANES), décrite dans la partie suivante.

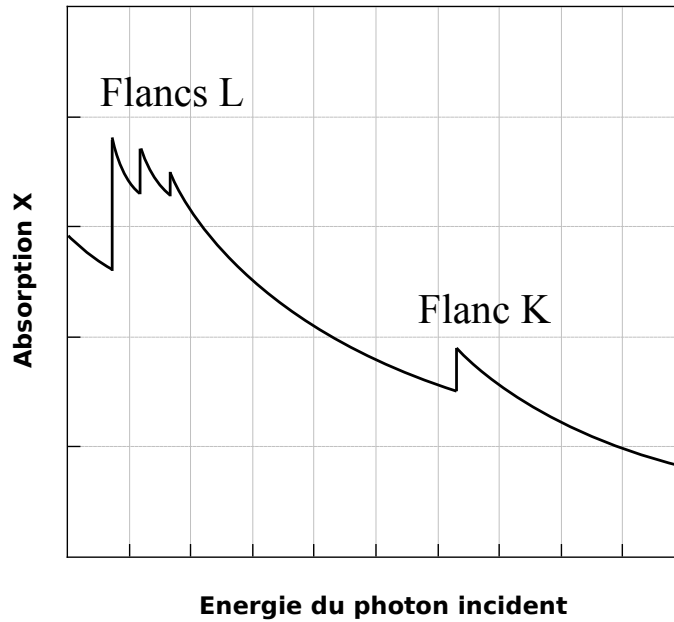


FIGURE 1.10 – Représentation schématique de l'absorption X dans un métal en fonction de l'énergie du photon incident. Au spectre continu d'absorption X correspondant au Bremsstrahlung inverse s'ajoutent des flancs d'absorption correspondant aux transitions lié-libre

1.4 Spectroscopie d'absorption X près des seuils

Dans cette partie est présenté un autre diagnostic permettant d'obtenir des informations sur les propriétés microscopiques de la matière : la spectroscopie d'absorption X près des seuils (XANES). C'est ce diagnostic que nous avons utilisé lors des expériences décrites dans cette thèse.

1.4.1 Généralités

L'étude de l'absorption d'un faisceau X par un échantillon permet d'obtenir des informations importantes sur sa structure électronique et atomique. L'énergie atteinte par un photon dans le domaine X (autour du keV) étant comparable à l'énergie de liaison des électrons, son absorption par un atome peut se traduire par le passage d'un électron d'un niveau lié, vers un niveau plus excité ou vers le continuum. La mesure du spectre d'absorption X d'un matériau permet donc d'obtenir des informations sur les transitions accessibles aux électrons, et par conséquent sur les états quantiques inoccupés.

La quantité d'énergie cinétique qu'un électron libre peut posséder n'ayant pas de limitation théorique, la probabilité d'absorption d'un photon par cet électron (par Bremsstrahlung inverse) ne présente pas de discontinuité, quelle que soit l'énergie du photon. Le spectre d'absorption correspondant est par conséquent continu. Il diminue avec l'énergie, car la section efficace d'interaction photon-électron diminue.

Dans le cas d'une vapeur atomique ou d'un plasma peu dense, les électrons liés ne peuvent occuper qu'une quantité dénombrable d'orbitales autour d'ions indépendants. Par conséquent, une transition autorisée entre deux orbitales conduit à une

raie d'absorption (on parle de transition lié-lié). Le spectre d'absorption d'une vapeur atomique et d'un plasma peu dense fait ainsi apparaître une série de pics, encore nommés raies d'absorption, dont l'étude permet de quantifier l'énergie des orbitales et leurs occupations.

Quand deux atomes identiques se rapprochent (dans une molécule par exemple), les électrons les moins fortement liés (électrons de valence) interagissent. Leur nature fermionique les empêche d'occuper le même état quantique. L'état se sépare en deux états d'énergie proche mais différente, on parle de dégénérescence. Dans le cas de la matière condensée (un solide ou un plasma dense par exemple), la dégénérescence s'accroît à cause de la proximité d'un très grand nombre d'atomes identiques. La meilleure description des états quantiques accessibles aux électrons de valence est alors donnée par la théorie des bandes.

Cette description, intermédiaire entre celle de l'électron libre et celle de la vapeur atomique, délimite des bandes d'énergies permises, correspondant à des continuums d'états autorisés, séparées par des bandes interdites, où la probabilité de présence d'un électron est nulle. A température nulle (0 K), les électrons occupent tous les niveaux de plus basse énergie, jusqu'au niveau de Fermi. La dernière bande remplie intégralement est nommée la bande de valence, la bande suivante est la bande de conduction. Dans un métal, le niveau de Fermi se situe à l'intérieur de la bande de conduction.

Un électron de cœur ne peut réaliser une transition qu'en direction d'un niveau au delà de celui de Fermi, puisque les états en-dessous sont tous occupés). L'électron est ainsi libéré dans la bande de conduction. Il s'agit alors d'une photo-ionisation, c'est à dire l'effet photo-électrique. Un photon incident ne sera cependant absorbé via ce mécanisme que si son énergie dépasse le seuil correspondant à la transition lié-libre. Le spectre d'absorption présente alors une discontinuité au niveau de cette transition, nommée flanc d'absorption.

Cette discontinuité apparaissant pour chaque niveau d'électron de cœur, le spectre d'absorption présente un certain nombre de flancs correspondant aux différentes transitions des états liés vers le premier état suivant le niveau de Fermi. Le flanc porte le nom de l'état lié correspondant. Ainsi, le flanc K (celui de plus haute énergie) correspond à une transition d'un électron à partir de la couche K (la plus liée). L'énergie de cette transition est bien sûr d'autant plus élevée que l'électron est lié, donc augmente avec le numéro atomique. Elle est par exemple de 1,56 keV dans l'aluminium, de 25,5 keV dans l'argent, et dépasse les 115 keV pour l'uranium. Notons que ces énergies sont tabulées [51]. La figure 1.10 représente schématiquement le spectre d'absorption X d'un métal.

A température non nulle, l'occupation des électrons suit la distribution de Fermi-Dirac (Eq. 1.17) : il existe des états disponibles avant l'état de Fermi. La probabilité d'absorber un photon d'énergie inférieure au flanc n'est plus nulle, ce qui aboutit à un flanc moins raide. Cet effet étant d'autant plus important que la température électronique augmente. Dans une certaine limite, on peut obtenir sa valeur en mesurant la pente du flanc.

Dans le cas d'un photon ayant une énergie légèrement supérieure au flanc d'absorption, l'électron libéré (photo-électron) possède une faible énergie, comparable aux énergies d'interaction entre les ions. La fonction d'onde du photo-électron est alors modifiée, ce qui influe sur le spectre d'absorption. L'étude de cet effet permet d'obtenir des informations sur l'organisation des ions à l'échelle atomique, c'est à dire l'ordre local du matériau.

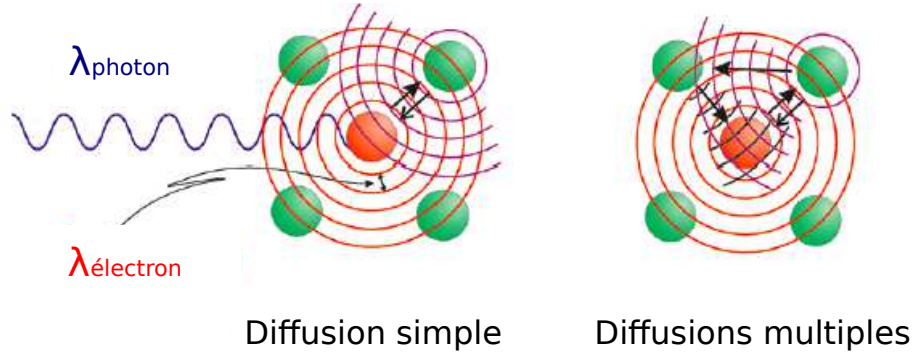


FIGURE 1.11 – Illustration à l'échelle atomique des diffusions simple et multiples, respectivement responsables des modulations EXAFS et XANES.

En conclusion, l'absorption dans le domaine des X sonde la densité d'états électronique inoccupée. Dans le cas d'un métal, on observe un certain nombre de flancs d'absorption. Pour les énergies légèrement supérieures au flanc d'absorption, le spectre d'absorption est modifié en fonction de l'ordre local ionique du matériau. Cet effet est traité dans la partie suivante.

1.4.2 EXAFS, XANES

Le photo-électron, émis après l'absorption d'un photon par un électron de cœur, peut être représenté par une onde sphérique. Cette onde va se diffuser sur les atomes voisins (Cf. Figure 1.11). L'interaction de l'onde du photo-électron avec les ondes diffusées crée une figure d'interférence observable sur le spectre d'absorption. La figure 1.12 présente par exemple les spectres d'absorption X à proximité du flanc K de fer, du $K_4Fe^{II}(CN)_6 \cdot 3H_2O$ et du $K_3Fe^{III}(CN)_6$.

Quelques dizaines d'eV après le seuil, le photo électron a une énergie cinétique importante. Les effets inélastiques sont alors suffisants pour atténuer rapidement l'amplitude de l'onde sphérique. La fonction d'onde n'est perturbée que très localement par les diffusions simples sur les premiers voisins [52]. Le spectre d'absorption présente alors des oscillations périodiques et la distance des plus proches voisins peut être obtenue par une transformée de Fourier [53]. La technique permettant de mesurer et d'interpréter ces oscillations, nommée EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) est donc utile pour déterminer la distance inter-atomique, et fonctionne même si la matière ne présente pas d'ordre à longue portée (ce qui n'est le cas que d'un mono-cristal). La faible amplitude des oscillations correspondantes nécessite expérimentalement un rapport signal sur bruit élevé et requiert par conséquent un nombre de photons élevés.

La spectroscopie près du flanc d'absorption X ou XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) étudie le spectre à proximité immédiate du seuil. Le photo-électron a une énergie cinétique plus faible, et sa fonction d'onde est perturbée par les diffusions multiples (c'est à dire sur plusieurs atomes). Le spectre présente alors des modulations non périodiques présentant une plus grande amplitude. Leur analyse permet d'obtenir une information sur la structure locale. Notons que dans le cas d'une température électronique élevée, la fonction de distribution moins raide va influencer l'environnement du flanc.

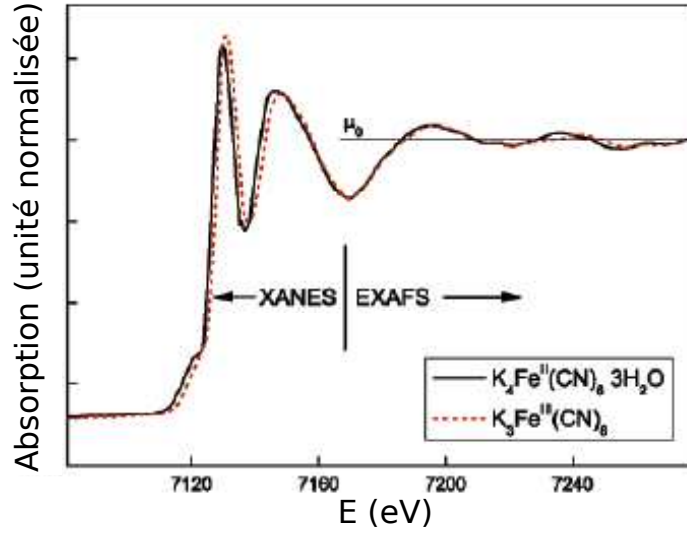


FIGURE 1.12 – Spectre d'absorption de deux composés, autour du flanc K du fer. Après plusieurs dizaines d'eV, l'absorption subit une variation périodique. Son étude est réalisée par l'EXAFS. Les modulations plus proches du flanc relèvent du XANES.

L'analyse du XANES est donc à la fois plus complexe et plus riche que celle de l'EXAFS, et des calculs sont nécessaires pour interpréter les spectres. Expérimentalement, le XANES est moins exigeant concernant le rapport signal sur bruit et la largeur spectrale que l'EXAFS.

En conclusion, l'observation des spectres d'absorption X au delà du flanc d'absorption permet d'obtenir une information quand à l'ordre local de la matière.

1.4.3 Calcul de l'absorption X près des seuils

La grandeur mesurable expérimentalement est la transmission $T(\nu)$ d'un échantillon en fonction de l'énergie $h\nu$ du photon. La transmission décroît exponentiellement avec l'épaisseur de l'échantillon d , par la loi de Bouguer (équivalente à la loi de Beer-Lambert en chimie) :

$$T(\nu) = e^{-\mu(\nu)d} \quad (1.22)$$

L'absorption linéique $\mu(\nu)$ est proportionnelle à la densité d'atomes n et à la section efficace de photo-ionisation $\sigma_{ph-i}(\nu)$.

$$\mu(\nu) = n\sigma_{ph-i}(\nu) \quad (1.23)$$

Cette grandeur décrit la probabilité d'absorption d'un photon par un électron, et est donnée par la règle d'or de Fermi, qui relie la fonction d'onde de l'électron dans l'état initial (lié à une orbitale atomique d'un niveau de cœur) $|\phi_{lié}\rangle$ à celle dans l'état final $|\phi_f\rangle$, via \vec{D} , l'opérateur dipolaire électrique de l'atome :

$$\sigma_{ph-i}(\nu) \propto h\nu |\langle \phi_f | \vec{D} | \phi_{lié} \rangle|^2 (1 - f(E)). \quad (1.24)$$

$f(E)$ est la fonction d'occupation des états, donné par la statistique de Fermi-Dirac (Cf. Eq. 1.17), et dépendant de la température électronique. Concernant les nombres

quantiques, on notera que l'opérateur dipolaire électrique \vec{D} impose la règle de sélection $\Delta l = \pm 1$. Dans le cas du flanc K, les électrons sont initialement dans l'état $1s$ ($l_{lié} = 0$), ce qui impose, pour le niveau de destination $l_f = \pm 1$. Ce sont donc les états p inoccupés de la densité d'états électroniques qui sont sondés au niveau du flanc K.

La fonction d'onde de l'état final $|\phi_f\rangle$ est décrite par la superposition de celle du photo-électron libre $|\phi_{libre}\rangle$ (représenté par une onde sphérique), et de la diffusion de cette dernière sur les atomes voisins. Elle dépend de l'organisation des ions voisins (ordre local), et en particulier de la distance inter-atomique.

Contrairement au cas des oscillations EXAFS, la compréhension des modulations d'un spectre XANES ne peut pas se faire directement par transformée de Fourier. Il est nécessaire de comparer le spectre expérimental avec des spectres calculés, à partir de l'organisation locale de la matière. Différentes techniques de calcul existent, notamment via la dynamique moléculaire quantique dans le cas de la matière dense et tiède. Ils sont présentés plus en détail dans la partie 3.1.3.

1.5 Conclusion

La matière dense et tiède est le régime de la matière correspondant à des densités proches de celles du solide, et des températures de 0,1 à 100 eV. Ce régime, présent dans de nombreux domaines de la physique, est pourtant encore mal compris. En effet, son étude du point de vue théorique est compliquée puisque la matière est partiellement ionisée, couplée et dégénérée, ce qui limite l'utilisation de modèles permettant de comprendre et de déterminer ses propriétés macroscopiques.

D'un point de vue expérimental, ce régime présente une haute densité d'énergie, ce qui impose des contraintes pour le produire en laboratoire. Une des méthodes repose sur l'utilisation de lasers ultra-brefs pour chauffer des échantillons solides. Le dépôt d'énergie s'effectuant sur les électrons, la matière atteint alors un état hors de l'équilibre thermique. L'étude de cette physique hors équilibre permettrait de mieux comprendre les interactions entre les électrons et les ions.

Afin d'étudier la matière dense et tiède, ainsi que la matière hors équilibre, il est nécessaire de les observer à leur échelle naturelle, celle de l'atome. Les diagnostics basés sur les rayons X sont donc tout naturellement des bons candidats. La haute densité d'énergie nécessaire pour obtenir ces états impose cependant une contrainte supplémentaire : il est nécessaire de sonder la matière avant qu'une part significative ne se détende. Les diagnostics doivent donc présenter une résolution temporelle de l'ordre de la ps.

Parmi ces diagnostics, nous avons étudié dans cette thèse la spectroscopie d'absorption X près des seuils (XANES). Les spectres présentent des modulations liées à l'arrangement local des ions. L'étude de ces dernières permet donc a priori d'obtenir des informations sur la structure ionique. La pente du flanc dépend de la densité d'états disponibles à proximité du niveau de Fermi. Son étude permet donc d'obtenir la température des électrons. L'analyse d'un spectre XANES est donc riche, mais complexe, puisqu'il est nécessaire de séparer ces différentes contributions.

Dans la suite de cette thèse, nous présentons les expériences de spectroscopie XANES résolue en temps réalisées lors de cette thèse. Elles nous ont permis d'observer les transitions de phase ultra-rapides ayant lieu dans l'aluminium chauffé par un laser ultra-bref. Nous avons pu suivre la dynamique de l'équilibration électron-ion à la suite du

chauffage, et en estimer l'échelle de temps. Le chapitre 2 présente le dispositif expérimental et la procédure d'extraction des spectres XANES. Le chapitre 3 présente les résultats correspondants. Dans le dernier chapitre, nous présentons enfin des expériences présentant des développements de la spectroscopie d'absorption X pour l'étude de la matière dense et tiède.

Bibliographie

- [1] Tristan Guillot. Interiors of giant planets inside and outside the solar system. *Science*, 286(5437) :72–77, January 1999.
- [2] M. Koenig, E. Henry, G. Huser, A. Benuzzi-Mounaix, B. Faral, E. Martinolli, S. Lepape, T. Vinci, D. Batani, M. Tomasini, B. Telaro, P. Loubeyre, T. Hall, P. Celliers, G. Collins, L. DaSilva, R. Cauble, D. Hicks, D. Bradley, A. MacKinnon, P. Patel, J. Eggert, J. Pasley, O. Willi, A. Neely, M. Notley, C. Danson, M. Borghesi, L. Romagnani, T. Boehly, and K. Lee. High pressures generated by laser driven shocks : applications to planetary physics. *Nuclear Fusion*, 44(12) :S208–S214, December 2004. WOS :000226176900012.
- [3] Tristan Guillot. The interiors of giant planets : models and outstanding questions. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 33(1) :493–530, 2005.
- [4] S. Anzellini, A. Dewaele, M. Mezouar, P. Loubeyre, and G. Morard. Melting of iron at earth’s inner core boundary based on fast X-ray diffraction. *Science*, 340(6131) :464–466, April 2013. PMID : 23620049.
- [5] National Research Council Committee on High Energy Density Plasma Physics, Plasma Science Committee. *Frontiers in High Energy Density Physics :The X-Games of Contemporary Science*. The National Academies Press, Washington, D.C., 2003.
- [6] N. Inogamov, Yu. Petrov, S. Anisimov, A. Oparin, N. Shaposhnikov, D. von der Linde, and J. Meyer-ter Vehn. Expansion of matter heated by an ultrashort laser pulse. *JETP Letters*, 69(4) :310–316, 1999.
- [7] S. I. Anisimov, N. A. Inogamov, A. M. Oparin, B. Rethfeld, T. Yabe, M. Ogawa, and V. E. Fortov. Pulsed laser evaporation : equation-of-state effects. *Applied Physics A*, 69(6) :617–620, December 1999.
- [8] A. Jayaraman. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. *Reviews of Modern Physics*, 55(1) :65–108, 1983. WOS :A1983PX94600002.
- [9] Agnès Dewaele, Paul Loubeyre, Florent Occelli, Mohamed Mezouar, Peter I. Dorogokupets, and Marc Torrent. Quasihydrostatic equation of state of iron above 2 Mbar. *Physical Review Letters*, 97(21) :215504, November 2006.
- [10] A. Benuzzi-Mounaix, M. Koenig, G. Huser, B. Faral, D. Batani, E. Henry, M. Tomasini, B. Marchet, T. A. Hall, M. Boustie, T. De Resseguier, M. Hallouin, F. Guyot, D. Andrault, and T. Charpin. Absolute equation of state measurements of iron using laser driven shocks. *Physics of Plasmas*, 9(6) :2466–2469, June 2002. WOS :000175745400005.
- [11] N. Amadou, E. Brambrink, A. Benuzzi-Mounaix, G. Huser, F. Guyot, S. Mazevet, G. Morard, T. de Resseguier, T. Vinci, K. Myanishi, N. Ozaki, R. Kodama, T. Boehly, O. Henry, D. Raffestin, and M. Koenig. Direct laser-driven ramp compression studies of iron : A first step toward the reproduction of planetary core conditions. *High Energy Density Physics*, 9(2) :243–246, June 2013. WOS :000319952300002.
- [12] Raymond F. Smith, Jon H. Eggert, Alan Jankowski, Peter M. Celliers, M. John Edwards, Yogendra M. Gupta, James R. Asay, and Gilbert W. Collins. Stiff response of aluminum under ultrafast shockless compression to 110 GPa. *Physical Review Letters*, 98(6) :065701, February 2007.

- [13] D. K. Bradley, J. H. Eggert, R. F. Smith, S. T. Prisbrey, D. G. Hicks, D. G. Braun, J. Biener, A. V. Hamza, R. E. Rudd, and G. W. Collins. Diamond at 800 GPa. *Physical Review Letters*, 102(7) :075503, February 2009.
- [14] Jue Wang, Raymond F. Smith, Jon H. Eggert, Dave G. Braun, Thomas R. Boehly, J. Reed Patterson, Peter M. Celliers, Raymond Jeanloz, Gilbert W. Collins, and Thomas S. Duffy. Ramp compression of iron to 273 GPa. *Journal of Applied Physics*, 114(2) :023513, July 2013.
- [15] A. Forsman, A. Ng, G. Chiu, and R. M. More. Interaction of femtosecond laser pulses with ultrathin foils. *Physical Review E*, 58(2) :R1248–R1251, August 1998.
- [16] K. Widmann, T. Ao, M. E. Foord, D. F. Price, A. D. Ellis, P. T. Springer, and A. Ng. Single-state measurement of electrical conductivity of warm dense gold. *Physical Review Letters*, 92(12) :125002, March 2004.
- [17] B. J. Siwick, J. R. Dwyer, R. E. Jordan, and R. J. D. Miller. An atomic-level view of melting using femtosecond electron diffraction. *Science*, 302(5649) :1382–1385, November 2003. WOS :000186683500048.
- [18] B. I. Cho, K. Engelhorn, A. A. Correa, T. Ogitsu, C. P. Weber, H. J. Lee, J. Feng, P. A. Ni, Y. Ping, A. J. Nelson, D. Prendergast, R. W. Lee, R. W. Falcone, and P. A. Heimann. Electronic structure of warm dense copper studied by ultra-fast X-ray absorption spectroscopy. *Physical Review Letters*, 106(16), April 2011. WOS :000290096400024.
- [19] A. Maksimchuk, S. Gu, K. Flippo, D. Umstadter, and V. Y. Bychenkov. Forward ion acceleration in thin films driven by a high-intensity laser. *Physical Review Letters*, 84(18) :4108–4111, May 2000. WOS :000086797300023.
- [20] A. Mančić, J. Robiche, P. Antici, P. Audebert, C. Blancard, P. Combis, F. Dorchie, G. Faussurier, S. Fourmaux, M. Harmand, R. Kodama, L. Lancia, S. Mazevet, M. Nakatsutsumi, O. Peyrusse, V. Recoules, P. Renaudin, R. Shepherd, and J. Fuchs. Isochoric heating of solids by laser-accelerated protons : Experimental characterization and self-consistent hydrodynamic modeling. *High Energy Density Physics*, 6(1) :21–28, January 2010.
- [21] O. Peyrusse. Coupling of detailed configuration kinetics and hydrodynamics in materials submitted to X-ray free-electron-laser irradiation. *Physical Review E*, 86(3), Septembre 2012. WOS :000308294200007.
- [22] E. Galtier, F. B. Rosmej, T. Dzelzainis, D. Riley, F. Y. Khattak, P. Heimann, R. W. Lee, A. J. Nelson, S. M. Vinko, T. Whitcher, J. S. Wark, T. Tschentscher, S. Toleikis, R. R. Fäustlin, R. Sobierajski, M. Jurek, L. Juha, J. Chalupsky, V. Hajkova, M. Kozlova, J. Krzywinski, B. Nagler. Decay of Crystalline Order and Equilibration during the Solid-to-Plasma Transition Induced by 20-fs Microfocused 92-eV Free-Electron-Laser Pulses *Physical Review Letters*, 106(16), avril 2011
- [23] U. Zastra, T. Burian, J. Chalupsky, T. Doeppner, T. W. J. Dzelzainis, R. R. Faeustlin, C. Fortmann, E. Galtier, S. H. Glenzer, G. Gregori, L. Juha, H. J. Lee, R. W. Lee, C. L. S. Lewis, N. Medvedev, B. Nagler, A. J. Nelson, D. Riley, F. B. Rosmej, S. Toleikis, T. Tschentscher, I. Uschmann, S. M. Vinko, J. S. Wark, T. Whitcher, and E. Foerster. XUV spectroscopic characterization of warm dense aluminum plasmas generated by the free-electron-laser FLASH. *Laser and Particle Beams*, 30(1) :45–56, March 2012. WOS :000302371200007.

- [24] L. A. Collins, S. R. Bickham, J. D. Kress, S. Mazevet, T. J. Lenosky, N. J. Troullier, and W. Windl. Dynamical and optical properties of warm dense hydrogen. *Physical Review B*, 63(18) :184110, April 2001.
- [25] A. Ravasio, G. Gregori, A. Benuzzi-Mounaix, J. Daligault, A. Delserieys, A. Ya. Faenov, B. Loupiau, N. Ozaki, M. Rabec le Gloahec, T. A. Pikuz, D. Riley, and M. Koenig. Direct observation of strong ion coupling in laser-driven shock-compressed targets. *Physical Review Letters*, 99(13) :135006, September 2007.
- [26] S. H. Glenzer, O. L. Landen, P. Neumayer, R. W. Lee, K. Widmann, S. W. Pollaine, R. J. Wallace, G. Gregori, A. Höll, T. Bornath, R. Thiele, V. Schwarz, W.-D. Kraeft, and R. Redmer. Observations of plasmons in warm dense matter. *Physical Review Letters*, 98(6) :065002, February 2007.
- [27] R. R. Fäustlin, Th. Bornath, T. Döppner, S. Düsterer, E. Förster, C. Fortmann, S. H. Glenzer, S. Göde, G. Gregori, R. Irsig, T. Laarmann, H. J. Lee, B. Li, K.-H. Meiwes-Broer, J. Mithen, B. Nagler, A. Przystawik, H. Redlin, R. Redmer, H. Reinholz, G. Röpke, F. Tavella, R. Thiele, J. Tiggesbäumker, S. Toleikis, I. Uschmann, S. M. Vinko, T. Whitcher, U. Zastrau, B. Ziaja, and Th. Tschentscher. Observation of ultrafast nonequilibrium collective dynamics in warm dense hydrogen. *Physical Review Letters*, 104(12) :125002, March 2010.
- [28] Klaus Sokolowski-Tinten and Dietrich von der Linde. Ultrafast phase transitions and lattice dynamics probed using laser-produced X-ray pulses. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(49) :R1517, December 2004.
- [29] A. Rousse, C. Rischel, S. Fourmaux, I. Uschmann, S. Sebban, G. Grillon, Ph Balcou, E. Förster, J. P. Geindre, P. Audebert, J. C. Gauthier, and D. Hulin. Non-thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution. *Nature*, 410(6824) :65–68, March 2001.
- [30] B. Yaakobi, T. R. Boehly, T. C. Sangster, D. D. Meyerhofer, B. A. Remington, P. G. Allen, S. M. Pollaine, H. E. Lorenzana, K. T. Lorenz, and J. A. Hawreliak. Extended X-ray absorption fine structure measurements of quasi-isentropically compressed vanadium targets on the OMEGA laser. *Physics of Plasmas (1994-present)*, 15(6) :062703, June 2008.
- [31] A. Benuzzi-Mounaix, F. Dorchies, V. Recoules, F. Festa, O. Peyrusse, A. Levy, A. Ravasio, T. Hall, M. Koenig, N. Amadou, E. Brambrink, and S. Mazevet. Electronic structure investigation of highly compressed aluminum with K-edge absorption spectroscopy. *Physical Review Letters*, 107(16) :165006, October 2011.
- [32] M. Kandyla, T. Shih, and E. Mazur. Femtosecond dynamics of the laser-induced solid-to-liquid phase transition in aluminum. *Physical Review B*, 75(21) :214107, June 2007.
- [33] P. Saeta, J.-K. Wang, Y. Siegal, N. Bloembergen, and E. Mazur. Ultrafast electronic disordering during femtosecond laser melting of GaAs. *Physical Review Letters*, 67(8) :1023–1026, August 1991.
- [34] K. Sokolowski-Tinten, J. Solis, J. Bialkowski, J. Siegel, C. N. Afonso, and D. von der Linde. Dynamics of ultrafast phase changes in amorphous GeSb films. *Physical Review Letters*, 81(17) :3679–3682, October 1998.
- [35] V. Recoules, J. Cléroutin, G. Zerah, P. M. Anglade, and S. Mazevet. Effect of intense laser irradiation on the lattice stability of semiconductors and metals. *Physical Review Letters*, 96(5) :055503, February 2006.

- [36] Ralph Ernstorfer, Maher Harb, Christoph T Hebeisen, Germán Sciaini, Thibault Dartigalongue, and R. J. Dwayne Miller. The formation of warm dense matter : Experimental evidence for electronic bond hardening in gold. *Science*, 323(5917) :1033–1037, February 2009.
- [37] S.I. Anisimov, B.L. Kapeliovich, and T.L. Perel'man. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. *Sov. Phys. JETP*, 39 :375, 1974.
- [38] Zhibin Lin, Leonid V. Zhigilei, and Vittorio Celli. Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium. *Physical Review B*, 77(7) :075133, February 2008.
- [39] D. Boschetto, E. G. Gamaly, A. V. Rode, B. Luther-Davies, D. Glijer, T. Garl, O. Albert, A. Rousse, and J. Etchepare. Small atomic displacements recorded in bismuth by the optical reflectivity of femtosecond laser-pulse excitations. *Physical Review Letters*, 100(2) :027404, January 2008.
- [40] J. K. Chen, W. P. Latham, and J. E. Beraun. The role of electron-phonon coupling in ultrafast laser heating. *Journal of Laser Applications*, 17(1) :63–68, February 2005.
- [41] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Physique des solides*. EDP Sciences, 2002.
- [42] F. Deneuville, B. Chimier, D. Descamps, F. Dorchies, S. Hulin, S. Petit, O. Peyrusse, J. J. Santos, and C. Fourment. Sub-picosecond and nanometer scale dynamics of aluminum target surface heated by ultrashort laser pulse. *Applied Physics Letters*, 102(19) :194104, May 2013.
- [43] C. V. Shank, R. Yen, and C. Hirlimann. Time-resolved reflectivity measurements of femtosecond-optical-pulse-induced phase transitions in silicon. *Physical Review Letters*, 50(6) :454–457, February 1983.
- [44] D. G. Hicks, T. R. Boehly, J. H. Eggert, J. E. Miller, P. M. Celliers, and G. W. Collins. Dissociation of liquid silica at high pressures and temperatures. *Physical Review Letters*, 97(2) :025502, July 2006.
- [45] C. Guo, G. Rodriguez, A. Lobad, and A. J. Taylor. Structural phase transition of aluminum induced by electronic excitation. *Physical Review Letters*, 84(19) :4493–4496, May 2000.
- [46] Jason R. Dwyer, Christoph T. Hebeisen, Ralph Ernstorfer, Maher Harb, Vatche B. Deyirmenjian, Robert E. Jordan, and R. J. Dwayne Miller. Femtosecond electron diffraction : ‘making the molecular movie’. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 364(1840) :741–778, March 2006.
- [47] Germán Sciaini and R. J. Dwayne Miller. Femtosecond electron diffraction : heralding the era of atomically resolved dynamics. *Reports on Progress in Physics*, 74(9) :096101, September 2011.
- [48] André Guinier. *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*. Dover, New York, 1994.
- [49] S. Williamson, G. Mourou, and J. C. M. Li. Time-resolved laser-induced phase transformation in aluminum. *Physical Review Letters*, 52(26) :2364–2367, June 1984.

- [50] Vladimir A. Lobastov, Ramesh Srinivasan, Boyd M. Goodson, Chong-Yu Ruan, Jonathan S. Feenstra, and Ahmed H. Zewail. Ultrafast diffraction of transient molecular structures in radiationless transitions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(50) :11159–11164, December 2001.
- [51] CXRO. *X-ray data booklet*. <http://xdb.lbl.gov/> edition, 2009.
- [52] D. C Koningsberger and Roelof Prins. *X-ray absorption : principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*. Wiley, New York, 1988.
- [53] Christian Bressler and Majed Chergui. Ultrafast X-ray absorption spectroscopy. *Chemical Reviews*, 104(4) :1781–1812, April 2004.

Chapitre 2

Dispositif expérimental pour la spectroscopie d'absorption X près des seuils résolue en temps

Sommaire

2.1	Principes expérimentaux	40
2.1.1	Source X laser-plasma ultra-brève	40
2.1.2	Principe d'obtention des spectres d'absorption	44
2.1.3	Dispositif expérimental	46
2.1.4	Spectromètre X	48
2.2	Obtention des spectres XANES	51
2.2.1	Description et analyse d'une image CCD	51
2.2.2	Défauts des cristaux	51
2.2.3	Variations tir à tir de la source	54
2.2.4	Instabilité de pointé du faisceau de chauffage	55
2.3	Conclusion	57
	Bibliographie	58

Ce chapitre a pour but de décrire le dispositif expérimental utilisé, sur l'installation Eclipse du Centre Lasers Intenses et Applications (CELIA), pour obtenir des spectres d'absorption X près du flanc K de l'aluminium, chauffé par un laser ultra-bref, avec une résolution temporelle de quelques picosecondes. Dans une première partie, nous décrirons la source X utilisée pour sonder l'aluminium, puis le spectromètre utilisé pendant l'expérience, avant de détailler le dispositif expérimental. La méthode d'obtention des spectres d'absorption expérimentaux est décrite dans la seconde partie.

2.1 Principes expérimentaux

2.1.1 Source X laser-plasma ultra-brève

Contexte

La longueur d'onde d'un photon dans le domaine des X (de 0,01 à 10 nm) étant comparable à la taille d'un atome, ce rayonnement est pertinent pour l'étude des phénomènes physiques à l'échelle atomique. Expérimentalement, la matière dense et tiède est difficile à produire et à étudier sur des échelles de temps supérieures à la nanoseconde. En revanche, il est possible de la produire pendant une courte durée à l'aide notamment de lasers ultra-brefs (Cf. partie 1.1.3). Des sources X ultra-brèves sont par conséquent nécessaires pour étudier la matière dense et tiède à l'échelle atomique. Ce type de source peut également être utile pour l'étude de phénomènes transitoires comme par exemple l'équilibration électrons-ions ou les changements de phase rencontrés lors de l'illumination de cibles minces par une impulsion laser ultra-brève.

La source X synchrotron a démontré son intérêt pour l'étude de phénomènes à l'échelle atomique [1]. Des paquets de photons (environ 100 nJ soit environ 10^9 photons) sont produits avec une durée de l'ordre de quelques dizaines de ps. La technique du « slicing » permet d'atteindre une durée sub-picoseconde, mais induit une réduction importante du nombre de photons [2]. De plus, la synchronisation du faisceau optique utilisé pour exciter l'échantillon (pompe) et du faisceau X (sonde) est compliquée par le fait que ces deux faisceaux n'ont pas la même origine, ce qui induit une gigue temporelle (« jitter ») qui peut limiter la résolution temporelle des expériences. Récemment, des expériences ont tout de même permis d'atteindre des résolutions temporelles d'environ 400 fs [3] et 200 fs [4].

La source X bêtatron (détaillée dans la partie 4.2) peut améliorer la résolution temporelle. Le faisceau X est produit par l'interaction d'un faisceau laser intense, femtoseconde avec un milieu sous-dense. Les deux faisceaux lasers peuvent être issus d'un même oscillateur, réduisant considérablement la gigue temporelle. Cette source présente une durée a priori ultra-brève (dizaine de femtosecondes) [5], mais le flux de photons est encore inférieur à celui délivré par un synchrotron, et peut présenter une grande variabilité tir à tir, ce qui limite pour l'instant la faisabilité d'expériences basées sur cette source X.

Un laser X à électrons libres délivre des impulsions de plusieurs ordres de grandeur plus intenses que les synchrotrons, et présentant une durée inférieure à quelques dizaines de fs. Cette source, détaillée dans la partie 4.3 est très prometteuse pour les diagnostics X résolus en temps, même si la gigue temporelle limite, ici aussi, la résolution temporelle des expériences de type pompe-sonde. De telles expériences nécessitent en revanche des

installations coûteuses, dont l'accès est contraignant et le temps de faisceau disponible limité (deux dispositifs sont accessibles au moment de l'écriture de cette thèse : LCLS aux Etats-Unis et SACLA au Japon).

La source que nous avons utilisée lors de ce travail de thèse est détaillée dans la thèse de M. Harmand [6]. L'interaction d'une impulsion laser femtoseconde intense avec une cible de numéro atomique élevé produit un plasma chaud en surface, qui émet un rayonnement X intense pendant son existence relativement brève (quelques picosecondes). Cette source produit un rayonnement large-bande particulièrement pertinent pour réaliser des expériences de spectroscopie d'absorption X près des seuils [7].

D'un point de vue pratique, cette source est réalisable sur des installations laser de taille raisonnable, ce qui permet d'assurer un accès relativement aisé pour des expériences, notamment celles nécessitant un temps de faisceau important.

Mécanismes d'émission X d'un plasma chaud créé par laser

Lors de l'interaction d'un faisceau laser optique ultra-bref avec une cible solide, l'énergie est déposée dans l'épaisseur de peau qui vaut en général quelques dizaines de nm. La matière à l'intérieur de cette dernière est ionisée et chauffée par le pied de l'impulsion. L'essentiel de l'impulsion laser interagit alors avec un plasma en détente, présentant un gradient de densité électronique dont la longueur est encore très faible par rapport à la longueur d'onde du laser.

Dans la zone où la densité est plus faible que la densité critique $n_c = m\epsilon_0\omega^2/e^2$ (ω étant la pulsation de l'onde laser), l'énergie est absorbée par Bremsstrahlung inverse : l'énergie d'oscillation des électrons dans le champ laser est transférée en énergie thermique électronique lors des collisions électrons-ions. L'absorption est d'autant plus élevée que le laser se propage dans un milieu dense et de numéro atomique élevé. L'énergie est ensuite transportée dans la profondeur de la cible par conduction thermique via les électrons.

Le plasma de surface possède une haute densité d'énergie, où les ions sont fortement ionisés et excités. La désexcitation, qui se déroule au profit de l'émission de photons dans le domaine des X, peut être causée par plusieurs processus :

- Les transitions libre-libre, ayant lieu lorsqu'un électron libre entre en collision avec un ion, entraînent un rayonnement continu de faible intensité. On parle de rayonnement de freinage (« Bremsstrahlung »).
- Les transitions libre-lié correspondent à la re-localisation d'un électron libre sur un ion. Elles s'accompagnent de l'émission de photons dont l'énergie est au moins égale à l'énergie de liaison (à laquelle s'ajoute l'énergie cinétique de l'électron). Ce rayonnement présente par conséquent une succession de flancs K, L, M... (seuils d'émission) correspondant aux différents niveaux de destination.
- Les transitions lié-lié correspondent au passage d'un électron, lié à un ion, d'un niveau excité vers un autre (on parle de « désexcitation radiative »). La quantification de ces derniers implique que le rayonnement correspondant soit constitué d'une succession de raies d'émission, organisées par couches (K, L, M ...), correspondant au niveau de destination.

Un spectre caractéristique de l'émission d'un plasma laser est représenté sur la figure 2.1. Les transitions correspondant aux couches L et M étant plus nombreuses que dans le cas de la couche K, l'émission de ces couches présente des raies plus nombreuses et plus proches. De plus, la largeur de ces raies augmente avec la température (effet

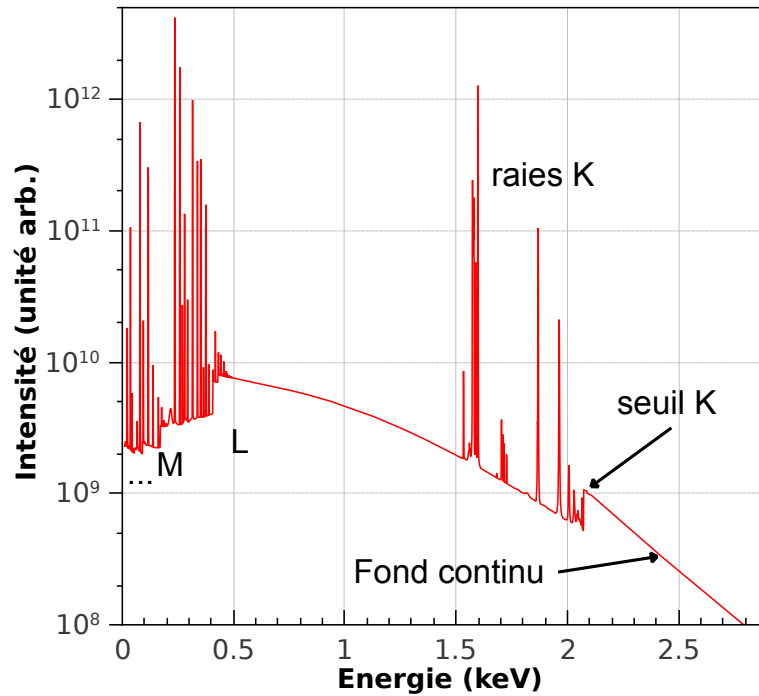


FIGURE 2.1 – Spectre d’émission caractéristique d’un plasma chaud, cas de l’aluminium. Calcul du code Averroès-Transpec avec $T_e = 250$ eV et $n_e = 1,7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [8]. Le spectre fait apparaître l’émission issue des transitions libre-libre (fond continu), libre-lié (seuils + continu) et lié-lié (raies).

Doppler) et avec la densité (effet Stark). Pour les éléments de numéro atomique élevé, le nombre de raies augmente significativement, au point que leur largeur dépasse l’écart spectral les séparant. Le spectre d’émission de couche M (et au delà) présente alors des structures larges et relativement lisses spectralement, appelées faisceaux de transitions, qui sont particulièrement intenses [9]. De plus, l’énergie d’émission des raies augmente avec le numéro atomique. Ainsi, avec des éléments lourds, on peut atteindre quelques keV, ce qui correspond aux flancs d’absorption d’éléments légers comme l’aluminium par exemple.

Caractéristiques de la source X utilisée

Dans le cadre des expériences de spectroscopie X près des seuils avec une source laser-plasma décrites dans cette thèse, l’idée générale est d’exploiter la largeur spectrale de ces structures pour obtenir, en un seul tir, un spectre complet dans le voisinage du seuil que l’on souhaite observer. Le flanc K de l’aluminium est à 1,56 keV, ce qui correspond à l’émission de couche M des éléments ayant un numéro atomique entre 60 et 70 environ, comme l’erbium ou l’holmium par exemple, comme on peut le voir sur la figure 2.2. La caractérisation et l’optimisation d’une telle source a été réalisée sur l’erbium, durant la thèse de M. Harmand [10].

L’émission d’un photon lors d’une transition électronique s’effectuant dans une direction aléatoire, la source correspondante émet un rayonnement isotrope. De plus, il est possible, en réduisant la tache focale du faisceau laser produisant le plasma, de réduire la taille de la source, ce qui permet de la considérer comme quasi ponctuelle.

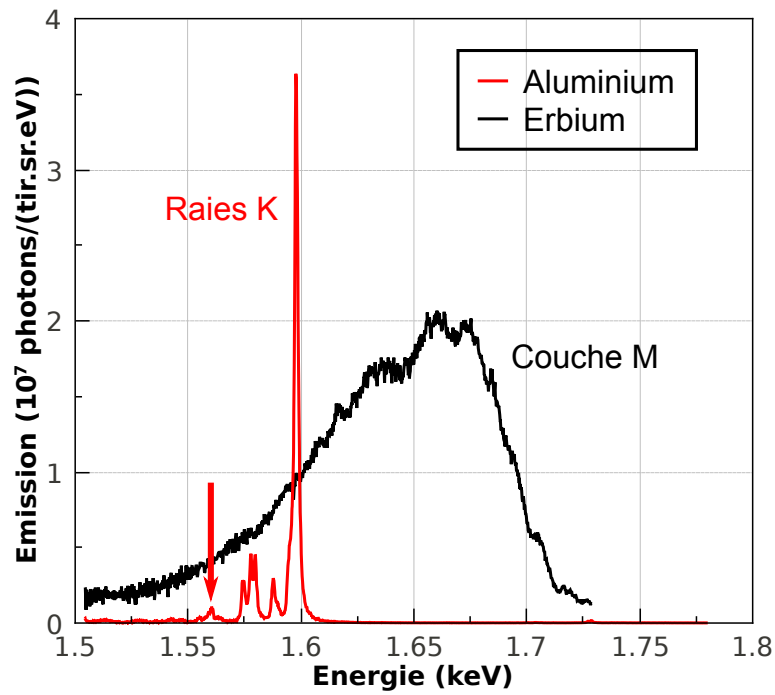


FIGURE 2.2 – Détails des spectres expérimentaux d’émission d’une cible d’aluminium et d’une cible de numéro atomique élevé (cas particulier de l’erbium). Les deux cibles ont été illuminées par un faisceau laser de 2,7 ps de durée, avec une énergie de 5 mJ [10]. La position du flanc K de l’aluminium est repérée par la flèche verticale.

Ces deux caractéristiques seront exploitées pour la mesure des spectres d'absorption.

La durée de la source X est le facteur limitant de la résolution temporelle des expériences de spectroscopie que nous avons réalisées. Il convient par conséquent de la réduire. La figure 2.3 présente l'évolution des caractéristiques temporelles et spectrales en fonction de la durée de l'impulsion laser produisant le plasma. On observe que l'utilisation d'une impulsion laser brève permet de réduire la durée de la source X, mais s'accompagne d'une baisse importante du nombre de photons X émis. Nous avons donc dû faire un compromis, en utilisant une impulsion laser de l'ordre de quelques picosecondes, ce qui permet d'obtenir une source X présentant un nombre de photons satisfaisant, et avec une durée de quelques picosecondes. Les expériences réalisées durant la thèse de M. Harmand ont montré que la durée de la source X varie peu avec l'élément, quand le plasma est produit à partir d'un élément de numéro atomique proche de l'erbium ($Z = 68$).

Notons enfin que l'étude présentée dans la figure 2.3 a été réalisée sur l'installation laser Aurore du CELIA, présentant une énergie laser relativement faible (~ 5 mJ). Les expériences présentées dans cette thèse ont été réalisées sur l'installation laser Eclipse du CELIA, qui permet d'obtenir des énergies de l'ordre de 100 mJ. Cependant, nous avons observé que les caractéristiques présentées plus haut restent valables en terme de largeur spectrale, de durée de la source, et de rendement énergie laser - énergie X, ce qui permet donc d'obtenir un nombre de photons nettement plus important par tir.

2.1.2 Principe d'obtention des spectres d'absorption

La mesure du spectre d'absorption de l'échantillon d'aluminium repose sur le principe suivant : le faisceau X émis par la source décrite ci-dessus traverse l'échantillon. Si le faisceau incident comporte $N_{ref}(\lambda)$ photons par unité de longueur d'onde, seule une portion $N_{trans}(\lambda)$ est transmise, suivant la loi :

$$N_{trans}(\lambda) = N_{ref}(\lambda) * T(\lambda) \quad (2.1)$$

$T(\lambda)$ étant la transmission spectrale de l'échantillon, reliée à son épaisseur d , et à l'absorption linéique $\mu(\lambda)$, par la loi de Beer-Lambert :

$$T(\lambda) = e^{-\mu(\lambda)d} \quad (2.2)$$

L'épaisseur d pouvant varier d'une expérience à l'autre, le paramètre pertinent pour le spectre d'absorption de l'échantillon est donc l'absorption linéique. On peut l'obtenir à partir de l'équation 2.2 :

$$\mu(\lambda) = -\frac{\ln(T(\lambda))}{d} = -\frac{1}{d} * \ln\left(\frac{N_{trans}(\lambda)}{N_{ref}(\lambda)}\right) \quad (2.3)$$

Expérimentalement, l'épaisseur de l'échantillon étant connue, la mesure du spectre d'absorption nécessite alors la mesure pour chaque tir du nombre de photons incidents et transmis, en fonction de la longueur d'onde. La source X décrite ci-dessus étant isotrope, il est possible d'enregistrer ces deux grandeurs en même temps, en positionnant un premier dispositif de détection derrière l'échantillon (spectre « transmis »), et un second dans une direction où le rayonnement ne traverse pas l'échantillon (spectre « de référence »).

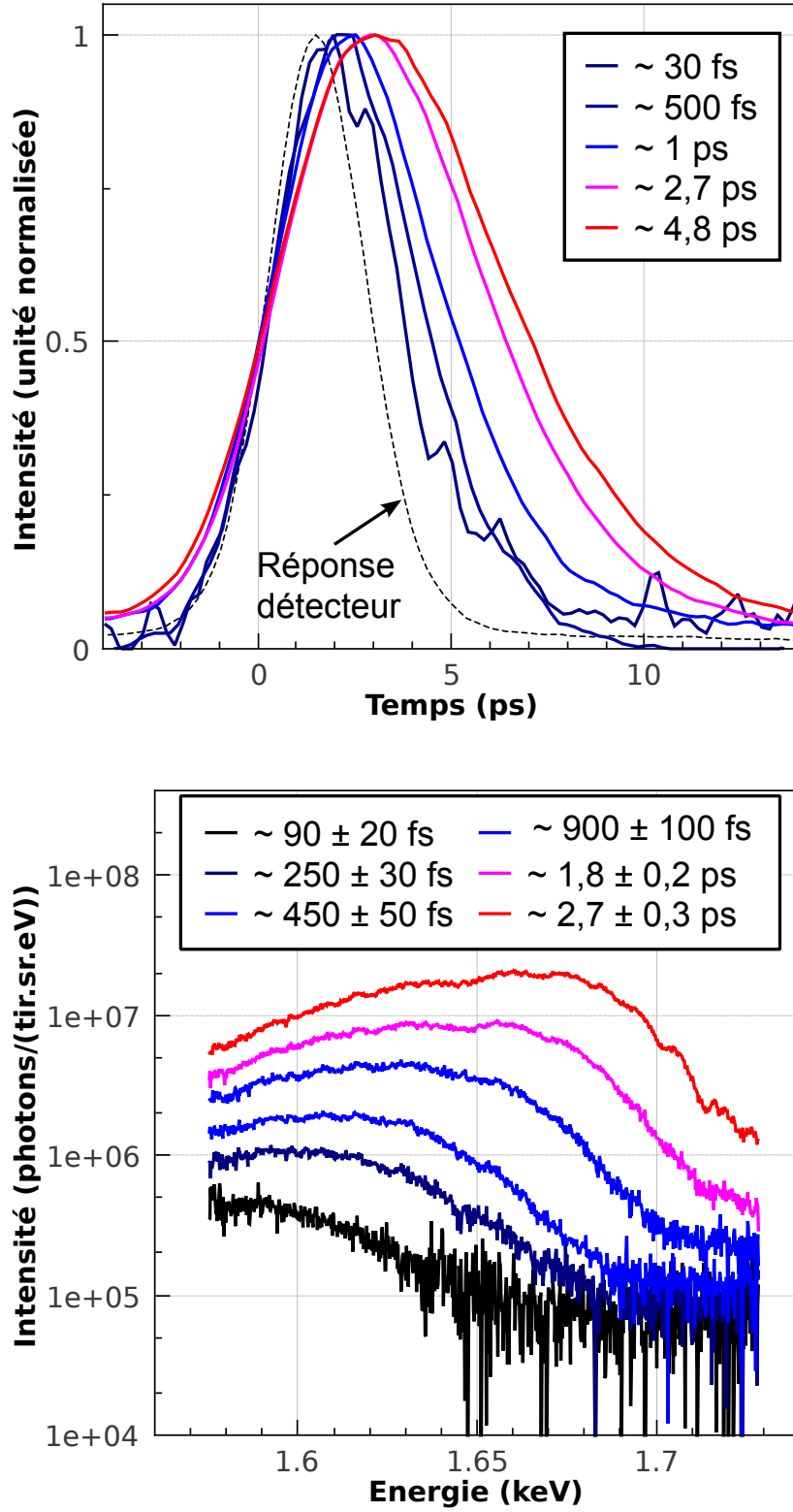


FIGURE 2.3 – Caractéristiques temporelle et spectrale de la source X produite par l’irradiation d’une cible d’erbium par une impulsion laser de 5 mJ en fonction de sa durée. (*Haut*) Evolution temporelle de la source X. La réponse temporelle du détecteur utilisé est reportée en pointillés. (*Bas*) Spectres et intensités de la source X.

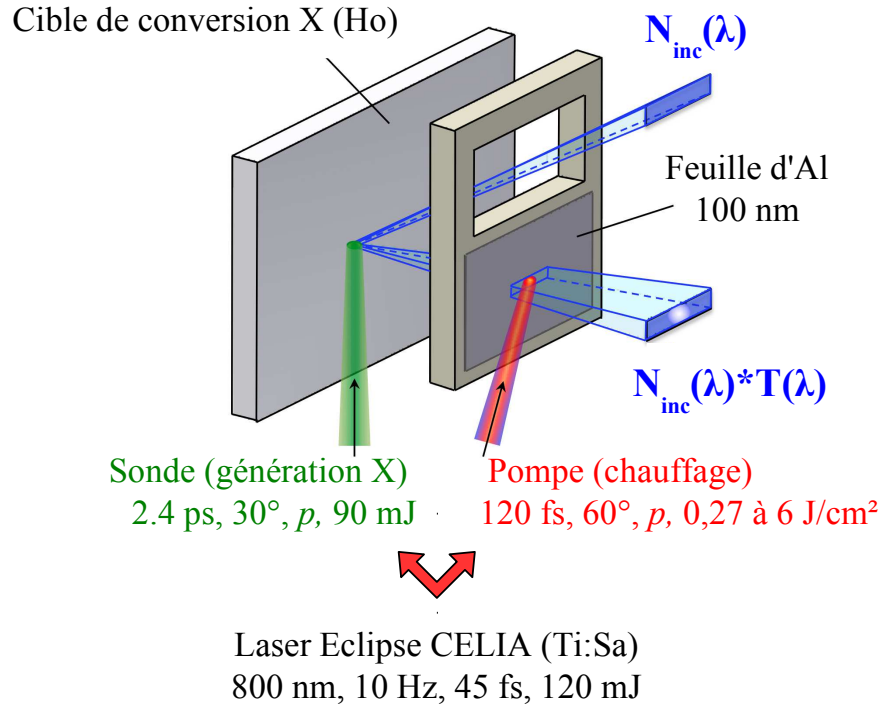


FIGURE 2.4 – Représentation schématique du dispositif expérimental. Le laser Eclipse du CELIA est divisé en deux faisceaux : la sonde est focalisée sur une cible d'holmium pour produire un rayonnement X, isotrope et large-bande, autour de flanc K de l'aluminium. Ce dernier est collecté dans deux directions, suivant les angles solides représentés en bleu, dont une dans laquelle il traverse la feuille d'aluminium. La feuille est chauffée par le faisceau pompe avec des flux de 0,27 à 6 J.cm⁻².

2.1.3 Dispositif expérimental

La détermination expérimentale des spectres d'absorption X près du flanc K de l'aluminium (dont les résultats sont présentés dans la partie 3) a été réalisée lors de deux expériences, en mai et en octobre 2010, sur l'installation laser Eclipse du CELIA. Cette installation fournit des impulsions centrées autour de 800 nm, ayant une durée pouvant atteindre une trentaine de fs après compression. Elles sont émises avec un taux de répétition de 10 Hz. En entrée de la salle d'expérience, le faisceau est étiré temporellement, et a une énergie pouvant atteindre 250 mJ.

En entrée de salle, le faisceau est partagé en trois voies par des lames séparatrices :

- 15 % de l'énergie est utilisée pour réaliser un diagnostic d'interférométrie fréquentielle (FDI), en réflexion sur la cible principale. Ce diagnostic n'est pas présenté ici. Il a été traité en détail dans la thèse de F. Deneuville [11].
- 15 % de l'énergie est utilisée pour chauffer l'échantillon (faisceau de chauffage optique, dit « pompe »). Le faisceau est comprimé à l'air puis transporté sous vide jusqu'à la chambre d'interaction, où il est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une lentille. L'homogénéité spatiale du faisceau Eclipse en champ proche, ainsi que l'insertion d'un diaphragme, imagé sur le plan de la cible, permet d'obtenir un faisceau homogène sur l'ensemble de la tache focale, mais négligeable à l'extérieur

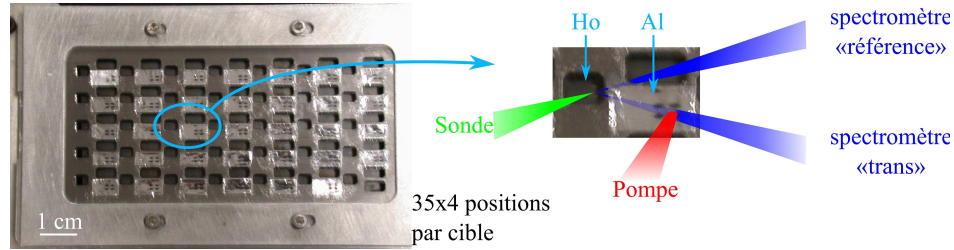


FIGURE 2.5 – (*Gauche*) Grille des cibles, vue de face. Les faisceaux lasers, ainsi que les directions de détection du rayonnement X sont représentés sur l'agrandissement (*Droite*). Les conventions de couleur du dispositif expérimental (figure 2.4) sont respectées.

(profil « top hat »). Ce dispositif assure un chauffage homogène de la cible (et donc des conditions de température et de densité similaires) sur l'ensemble de la tache focale, et la non perturbation de la cible en-dehors. Nous l'avons vérifié en observant la cible après les tirs au microscope : les zones excitées sont repérables par des trous de la forme et de la taille de la tache focale, dont les bords sont nets.

- 70 % de l'énergie est utilisée pour produire la source X laser-plasma (« sonde »). La puissance du faisceau étant élevée, la compression est réalisée sous vide, et permet d'obtenir une centaine de mJ dans la chambre d'interaction. Le délai pompe-sonde est réglé à l'aide de lignes à retard afin de caractériser l'échantillon à différents moments après son chauffage, et ainsi en déterminer l'évolution temporelle.

Chaque voie bénéficie d'un compresseur dédié, ce qui permet de moduler librement la durée des trois impulsions. Les expériences décrites dans le chapitre 3 ont été réalisées en fixant la durée de la sonde à 2,4 ps à mi-hauteur, ce qui permet d'obtenir un bon compromis entre la durée et l'intensité de la source X. La durée du faisceau pompe a été fixée à 120 fs à mi-hauteur, c'est à dire bien plus brève que la durée de la source X.

Sur chaque voie, une lame demi-onde ($\lambda/2$), permet de tourner la polarisation de l'onde laser après le passage par les lames séparatrices ; un cube séparateur de polarisation ne transmet ensuite que la projection de cette dernière suivant son axe, conformément à la loi de Malus. Il est ainsi possible d'ajuster l'énergie de chaque faisceau en entrée de la chambre d'expérience.

Dans cette dernière, le faisceau sonde est focalisé sur une cible d'holmium, dans une tache focale de 50 μm de diamètre à mi-hauteur, à 30° d'incidence. Le faisceau pompe est focalisé sur l'échantillon d'aluminium, dans une tache focale d'environ 500 μm de largeur, à 60° d'incidence, soit, dans le plan de l'échantillon, une tache elliptique de 1 mm \times 500 μm . La figure 2.4 présente le schéma expérimental.

La source X a une intensité suffisante pour enregistrer un spectre en un seul tir, mais il est nécessaire d'accumuler plusieurs spectres afin d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisant pour extraire un spectre XANES exploitable. L'échantillon d'aluminium étant détruit à chaque tir, nous avons choisi d'utiliser les cibles représentées sur la figure 2.5. Une cible d'holmium de 100 μm d'épaisseur est posée sur un cadre de (10 \times 5) cm². Le support des feuilles d'aluminium est positionné 3,6 mm en avant. Il est structuré en une répétition périodique d'une cellule de base qui est représentée dans l'agrandissement : un premier trou laisse passer le faisceau sonde vers la cible d'holmium, pour produire

la source X. Afin de laisser passer le faisceau X jusqu'au détecteur, deux autres trous sont creusés, sur l'un desquels est collée une feuille mince de 100 nm d'aluminium (échantillon).

Pour obtenir un spectre, on accumule les signaux X sur toute la grille, ce qui correspond à une série d'environ 35 tirs. En pratique, l'échantillon est sondé 3 fois : une première fois en bloquant le faisceau pompe (série « Sans chauffage ») afin de déterminer l'absorption de l'échantillon froid (ce qui permet d'en contrôler l'épaisseur moyenne et ses éventuelles imperfections). L'échantillon est ensuite sondé une deuxième fois, en laissant passer le faisceau de chauffage (série « Chauffage »). Le délai pompe-sonde est réglé à l'aide de lignes à retard afin de caractériser l'échantillon à un instant donné après le chauffage. Enfin un troisième passage est réalisé (série « Trous »), pour sonder l'échantillon une fois les processus d'ablation terminés. Il est alors constitué de trous dont la transmission vaut 1, et dont la taille est identique à celle de la zone chauffée pendant la série de mesures précédente. Cette série permet de vérifier expérimentalement la taille de la tache focale, et de contrôler la position de la zone chauffée.

Le taux de répétition du laser est de 10 Hz, mais l'expérience est ralentie par le mouvement des moteurs (~ 1 seconde entre chaque tir), ainsi que par le temps de lecture du détecteur X, une caméra CCD utilisée en mode 1 image/tir, afin de pouvoir corriger le bruit comme indiqué plus bas (~ 15 secondes par image). Cependant, le changement de cible constitue le processus le plus chronophage, puisqu'il nécessite la remise à l'air de la chambre d'interaction, l'alignement de la cible, puis le pompage. Comme on l'observe sur la figure 2.5 (*Gauche*), chaque grille est utilisée 4 fois, ce qui permet de réaliser 4 spectres à partir d'une grille. Au final, nous avons pu enregistrer jusqu'à 4 spectres XANES en une journée.

2.1.4 Spectromètre X

La collecte des photons émis par la source et transmis à travers l'échantillon d'aluminium est réalisée par un dispositif de deux spectromètres décrit dans la figure 2.6. Son principe, ainsi que la procédure permettant d'obtenir les spectres d'absorption X ont été décrits par A. Lévy *et al.* [12].

Les spectromètres sont chacun composés d'un cristal de KAP qui collecte et focalise le rayonnement X vers une caméra CCD. Les cristaux ont été courbés sur une portion de cône dont l'apex contrôle la position du plan focal (géométrie tronconique [13]). Le détecteur CCD est placé légèrement plus loin que le plan focal. De ce fait, des photons d'une même énergie sont enregistrés sur une ligne horizontale, perpendiculaire à la dispersion spectrale (verticale). Une information spatiale est disponible le long de cette ligne. Elle correspond à la dimension spatiale équivalente dans le plan de la cible sondée (Cf. figure 2.5). Les deux cristaux identiques ont été de plus légèrement translatés de l'axe de détection afin de séparer spatialement leurs traces sur la CCD.

Une feuille de 1 mm de plomb sert de blindage afin de protéger la CCD de l'émission directe de la source. Pour protéger les cristaux des débris provenant des cibles, des fines feuilles de polypropylène ($4\ \mu\text{m}$) sont placées devant ces derniers. La transmission de ces dernières étant importante ($\geq 80\ \%$) et uniforme, elles ne perturbent pas significativement les mesures.

Dans cette expérience, les cristaux mesurent $(50 \times 30)\ \text{mm}^2$, l'angle de l'apex est de $0,6\ \text{rad}$. Ils sont positionnés à $27,5\ \text{cm}$ du plan focal, ce qui implique que leur rayon de

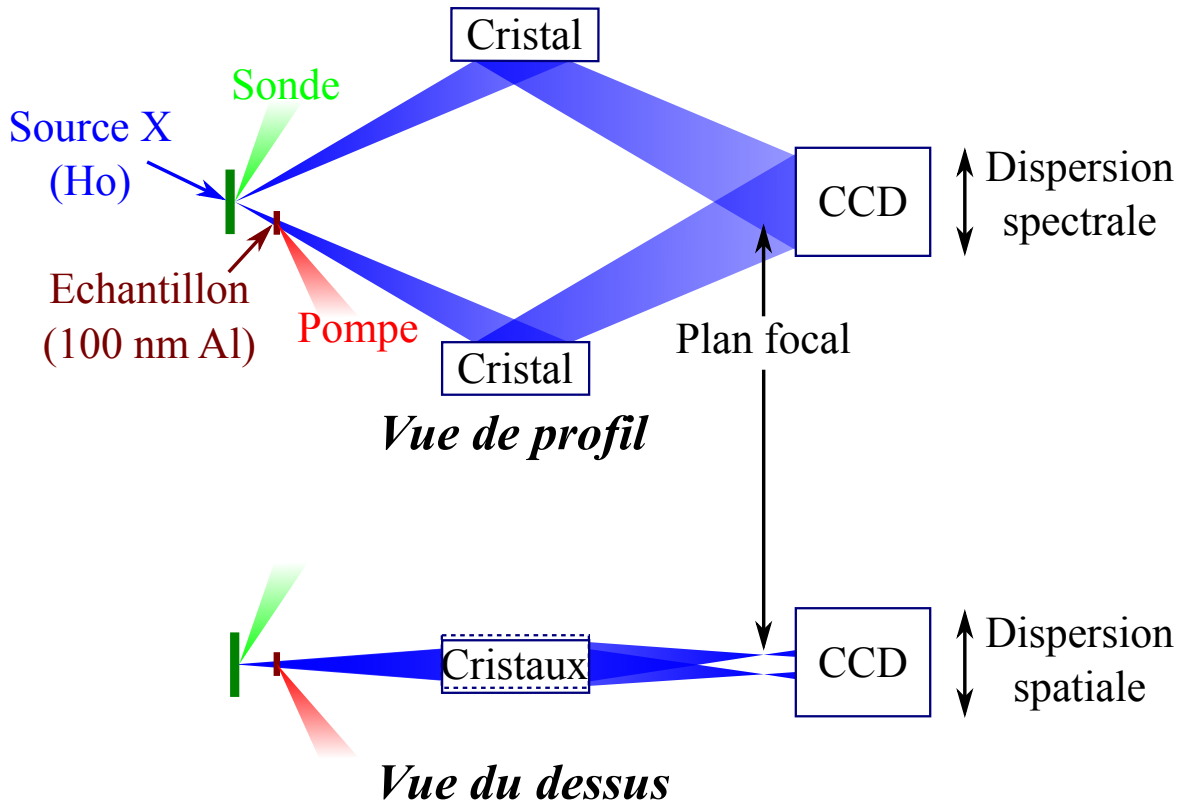


FIGURE 2.6 – Représentation schématique du spectromètre, vue de profil (*Haut*) et du dessus (*Bas*). Les conventions de couleur du dispositif expérimental (figure 2.4) sont respectées. Le faisceau laser sonde est focalisé sur la cible d'holmium, qui produit la source X. Son rayonnement est collecté par deux cristaux de KAP, et transporté jusqu'à une caméra CCD. Les deux cristaux sont décalés latéralement pour discriminer leurs deux traces sur la CCD. Leur géométrie tronconique permet d'obtenir une dispersion spatiale en plus de la dispersion spectrale, en plaçant la CCD légèrement derrière le plan de focalisation. L'échantillon d'aluminium, excité par le faisceau pompe, étant placé sur le trajet d'un des deux faisceaux X, la comparaison des deux traces permet de déterminer le spectre d'absorption X de l'échantillon.

courbure évolue continument de 81,27 cm à 96,04 cm. La CCD est placée 3 cm derrière le plan focal pour obtenir la dispersion spatiale.

La résolution spatiale est principalement limitée par la taille de la source X ($50\text{ }\mu\text{m}$), ce qui correspond, en tenant compte de l'angle de 60° entre le plan de la cible et l'axe du détecteur, à environ $120\text{ }\mu\text{m}$ dans le plan de l'échantillon, ce qui est raisonnable comparé à la taille de la zone chauffée dans cette dimension, soit 1 mm.

La calibration spectrale est obtenue en remplaçant la cible d'holmium par une cible d'aluminium. La position des différentes raies d'émission est tabulée [14]. La correspondance pixel-longueur d'onde est ensuite obtenue à partir de la loi de Bragg et de considérations géométriques. La résolution spectrale est principalement limitée par deux facteurs. D'une part par les défauts du cristal, dus aux contraintes mécaniques rencontrées lors de sa mise en forme ; d'autre part par la taille de la source X. Une borne supérieure de la résolution spectrale est déterminée à partir de la mesure de la largeur des raies d'émission de l'aluminium à environ 1 eV.

Notons enfin que la dispersion spectrale utilise, au niveau de l'échantillon, la dimension spatiale (verticale) perpendiculaire à celle de la dispersion spatiale (horizontale). La gamme spectrale d'intérêt pour les expériences décrites dans le chapitre 3 est de 100 eV, ce qui correspond à une hauteur d'environ $150\text{ }\mu\text{m}$ dans le plan de l'échantillon. Cette dernière est assez faible, devant la hauteur de la zone chauffée ($500\text{ }\mu\text{m}$), pour pouvoir considérer le chauffage homogène sur l'ensemble du spectre mesuré.

2.2 Obtention des spectres XANES

Cette partie présente la procédure que nous avons suivie pour obtenir les spectres XANES expérimentaux. Les résultats sont présentés et analysés dans le chapitre 3.

2.2.1 Description et analyse d'une image CCD

Même en l'absence de lumière, la caméra CCD enregistre un fond qui n'est pas parfaitement uniforme, ni même proche de zéro. Ce fond est régulièrement enregistré pendant l'expérience, et systématiquement soustrait à l'acquisition des images CCD pendant les tirs. La figure 2.7 présente une image caractéristique, obtenue par la caméra CCD sur un tir. On observe les traces issues des deux cristaux, présentant une dimension spectrale et une dimension spatiale. Sur celle de gauche on aperçoit les structures spectrales de l'aluminium (flanc K et modulations), auxquelles s'ajoutent plusieurs bruits :

X durs Les électrons chauds, produits lors de l'interaction du faisceau laser sonde avec la cible d'holmium, ionisent les atomes en couche interne. La recombinaison s'accompagne de l'émission de photons de haute énergie, suffisamment peu nombreux pour être discernés individuellement sur le détecteur, à condition de ne pas accumuler trop de tirs par image. En pratique, un tel photon engendre une traînée horizontale dans le sens de lecture des pixels, qu'on observe dans l'encart de la figure 2.7. L'application d'un filtre médian dans le sens vertical permet d'éliminer cette source de bruit sans perturber la mesure de manière significative (un pixel, soit 0,2 eV de résolution spectrale est perdu, pour une résolution limitée à environ 1 eV).

Fond Un certain nombre de photons de basse énergie illuminent la CCD sans être réfléchis par les cristaux. Ils sont issus notamment de la fluorescence des différents éléments irradiés, dont les cristaux et leur monture. Ces photons n'étant pas directionnels, ils génèrent un fond relativement homogène sur toute la CCD. Le blindage des spectromètres limite ce fond à un niveau de l'ordre de 5 % du signal. La soustraction de son niveau moyen à l'ensemble de l'image permet d'éliminer efficacement cette source de bruit.

La figure 2.8 (*Gauche*) présente la somme de 30 images où ces deux sources de bruit ont été éliminées.

2.2.2 Défauts des cristaux

En plus de ces sources de bruit, on observe, sur les deux spectromètres, des formes non perpendiculaires à la dispersion spectrale. Elles ne correspondent donc ni aux structures du spectre d'absorption de l'aluminium, ni à celles du spectre de la source X. On remarque que ces formes sont conservées tir à tir, dépendant donc du spectromètre. Elles sont en fait dues aux défauts de réflectivité des cristaux, causés par les contraintes mécaniques qu'ils ont subies lors de leur taille et de leur mise en forme (courbure tronconique). La conservation de ces défauts permet de limiter leur influence en divisant

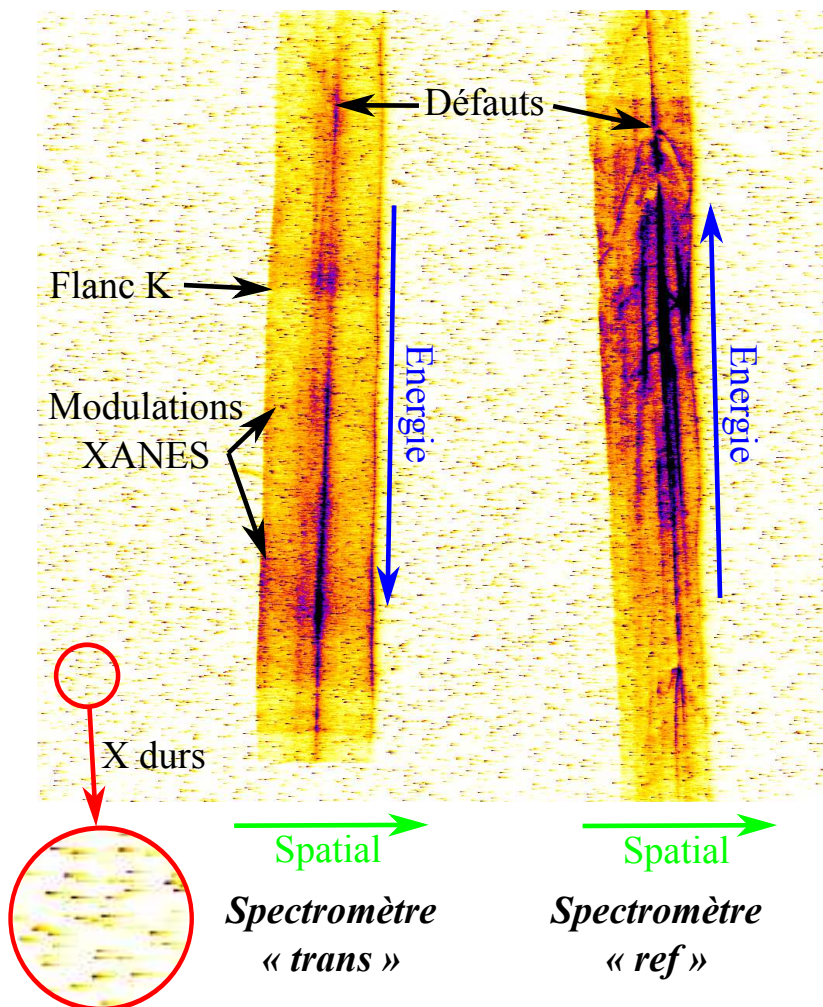


FIGURE 2.7 – Image CCD issue d'un tir sur la feuille d'holmium. Les pixels sont d'autant plus foncés qu'ils ont reçu de l'énergie issue des photons X. On observe principalement les traces issues des deux spectromètres, les X ayant traversé l'échantillon d'aluminium (non chauffé ici) pour celle de gauche (spectromètre « trans »). L'énergie est dispersée verticalement, perpendiculairement à la dimension spatiale. En raison de la symétrie entre les deux spectromètres, par rapport au plan horizontal, l'échelle des énergies est renversée entre les deux traces. Les structures « physiques » du spectre d'absorption (flanc K et modulations d'amplitude) sont détectables perpendiculairement à la dimension spectrale. Leur observation est compliquée par les sources de bruit. D'une part un fond de « points » très intenses, s'étalant en fait sur quelques pixels, correspondant à l'illumination due aux X durs. Ils ont été saturés dans l'échelle de couleur, afin de pouvoir discerner les traces issues des deux spectromètres. D'autre part les défauts de réflectivité des cristaux produisent des inhomogénéités, qui ne sont pas a priori perpendiculaires à la dimension spectrale (particulièrement sur la trace de droite).

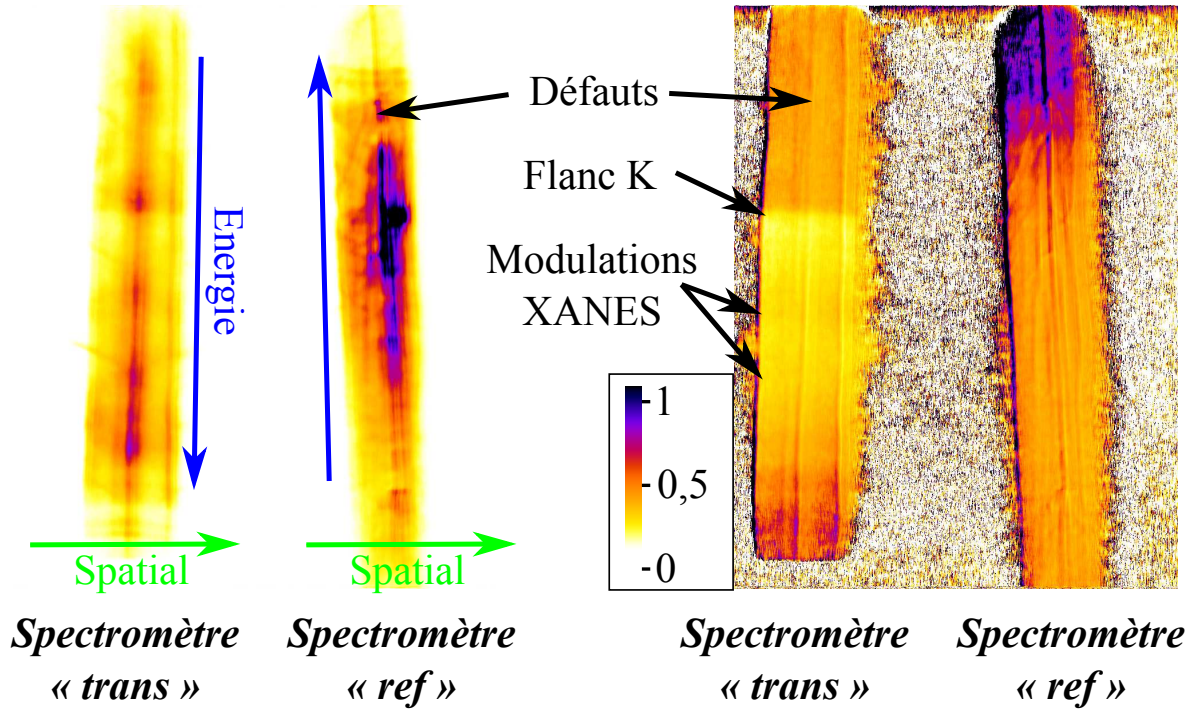


FIGURE 2.8 – Elimination des différentes sources de bruit.

(*Gauche*) Somme de 30 images CCD prises dans les mêmes conditions que la figure 2.7, auxquelles un filtre médian vertical a été appliqué. Le fond homogène, mesuré hors des traces principales a été soustrait.

(*Droite*) Division de l'image de gauche par une série de tirs réalisée sans échantillon d'aluminium (« Ho »), pour corriger les défauts dus aux cristaux. Les graduations de l'échelle de couleur sont arbitraires puisqu'elles dépendent du niveau relatif de l'émission X entre les deux séries de tirs. Une fois cette correction effectuée, on observe plus clairement le flanc K de l'aluminium et les modulations XANES.

l'image présentée ci-dessus, réalisée avec l'échantillon d'aluminium (« Al & Ho »), par une image réalisée sans échantillon (« Ho ») :

Soient x et y les dimensions spatiale et spectrale au niveau de la CCD. Pour un tir réalisé sans échantillon (« Ho »), le nombre de comptes CCD $N_{Ho}(x, y)$ (proportionnel au nombre de photons détectés) est égal au produit du nombre de photons issus de la source d'holmium $S(\lambda, x, y)$ par la réflectivité du cristal $R(x, y)$. La source étant considérée ponctuelle, une ligne horizontale correspond à une longueur d'onde : $S(\lambda, x, y) = S(\lambda, x)$. On obtient alors respectivement sur les spectromètres « ref » et « trans » :

$$\begin{aligned} N_{ref, Ho}(x, y) &= S_{Ho}(\lambda, x) * R_{ref}(x, y) \\ N_{trans, Ho}(x, y) &= S_{Ho}(\lambda, x) * R_{trans}(x, y) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Pour un tir i , réalisé avec un échantillon d'aluminium (« Al & Ho »), le nombre de comptes détectés sur la CCD est multiplié, dans le cas du spectromètre « trans », par la transmission $T_i(x, y)$ de l'échantillon :

$$\begin{aligned} N_{ref, i}(x, y) &= S_i(\lambda, x) * R_{ref}(x, y) \\ N_{trans, i}(x, y) &= S_i(\lambda, x) * R_{trans}(x, y) * T_i(x, y) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Le terme de réflectivité de chaque cristal $R(x, y)$ étant constant tir à tir, la division pixel par pixel de l'image issue d'un tir « Al & Ho » par celle issue d'un tir « Ho » permet d'éliminer cette contribution :

$$D_{ref, i}(x, y) = \frac{N_{ref, i}(x, y)}{N_{ref, Ho}(x, y)} = \frac{S_i(\lambda)}{S_{Ho}(\lambda)} \quad (2.6)$$

$$D_{trans, i}(x, y) = \frac{N_{trans, i}(x, y)}{N_{trans, Ho}(x, y)} = \frac{S_i(\lambda)}{S_{Ho}(\lambda)} * T_i(x, y) \quad (2.7)$$

La figure 2.8 (*Droite*) présente le résultat de cette division. En pratique, les fluctuations spatiales de la source X, liées à l'imparfaite planéité de la cible de conversion X décale les deux traces de quelques pixels entre chaque tir. Nous avons tenu compte de ce décalage en translatant les traces avant la division, ce qui permet de réduire ce bruit à un niveau inférieur à 3 % du niveau d'absorption moyen après le flanc. Pour limiter la propagation du bruit issu du dénominateur de cette division, l'image « Ho » est issue du cumul de plus de 100 tirs lasers dans les mêmes conditions (seule la cible d'holmium est rafraîchie). Notons enfin que nous avons réalisé cette division après avoir légèrement lissé les images pour limiter l'influence du bruit de comptage de photons.

2.2.3 Variations tir à tir de la source

Pour obtenir le spectre d'absorption de l'aluminium, il convient ensuite d'éliminer la contribution due aux variations tir à tir de la source $S_i(\lambda)/S_{Ho}(\lambda)$.

La source émettant un spectre relativement plat dans la gamme de longueurs d'onde collectées par les cristaux, ce terme est quasiment constant. Néanmoins, on observe des variations d'amplitude ou de pente du spectre quand la densité d'énergie déposée sur la cible d'holmium varie. Cette dernière dépend d'une part de l'énergie incidente du faisceau laser de sonde, et d'autre part de l'état de surface de la cible, qui influe sur l'absorption de l'holmium. Comme on l'a vu dans la partie 2.1.2, il est possible d'éliminer cette contribution en divisant le nombre de photons collecté par le spectromètre

« trans » (éq. 2.7) par celui collecté par le spectromètre « ref » (eq. 2.6). Cette procédure est illustrée dans la figure 2.9.

Pour déterminer ces deux termes, on fait subir une rotation à l'image CCD de façon à placer la dimension spectrale suivant l'axe vertical (y). Ensuite, le profil du spectre mesuré par chaque spectromètre est obtenu en additionnant les photons sur l'ensemble des pixels de dimension spatiale (x) correspondant aux mêmes conditions thermodynamiques. Sur le spectromètre « ref » (à droite sur l'image CCD), il s'agit de l'ensemble des pixels de la trace. Sur le spectromètre « trans », seuls les pixels correspondant à la tache focale sont considérés :

$$D_{ref,i}(y) = \sum_{x \in (trace)} D_{ref,i}(x, y)$$

$$D_{trans,i}(y) = \sum_{x \in (tache\ focale)} D_{trans,i}(x, y)$$

Le profil $D_{ref,i}(y)$, est ensuite lissé sur 20 pixels, ce qui permet de limiter le bruit issu du comptage de photons, sans influence sur la résolution spectrale, puisque la source a un spectre très plat. Pour le profil $D_{trans,i}(y)$, obtenu sur la trace de gauche (spectromètre « trans »), le lissage n'est effectué que sur 3 pixels ($\sim 0,6$ eV) afin de limiter la perte de résolution spectrale sur les modulations du spectre d'absorption. La relation entre $D(y)$ et $D(\lambda)$ est ensuite obtenue pour les deux profils à l'aide de la calibration spectrale. L'absorption linéique est ensuite obtenue à l'aide de l'équation 2.3. Les différents spectres sont ensuite translatés verticalement de façon à caler l'absorption à zéro avant le flanc.

2.2.4 Instabilité de pointé du faisceau de chauffage

Sur certaines séries, nous avons eu un problème d'alignement des deux faisceaux laser, en partie causé par le fait que les échantillons d'aluminium n'étaient pas plans (feuille bombée vers l'intérieur ou l'extérieur). Une partie de l'échantillon, sondé par le rayonnement X des séries « Chauffage », n'est alors pas perturbée par le faisceau pompe. La transmission, calculée à l'aide de la procédure décrite ci-dessus, est alors la somme pondérée de celle d'une cible non perturbée par le laser (T_F : « froid ») et de la cible chauffée (T_C : « chaud ») : soit η , la proportion d'aluminium non perturbée, on mesure donc :

$$T_{Chauffage} = \eta T_F + (1 - \eta) T_C. \quad (2.8)$$

Le but de l'expérience étant de déterminer quantitativement l'évolution du spectre XANES, un tel biais expérimental est problématique. Néanmoins, il est possible de le quantifier en supposant que le mauvais alignement pompe-sonde persiste entre la série « chauffage » et la série « trous ». La transmission du trou étant 1, on mesure, pour la série « trous » :

$$T_{Trou} = \eta T_F + (1 - \eta). \quad (2.9)$$

L'observation du flanc K de l'aluminium sur une telle série indique alors qu'une partie de la trace CCD recouvre de l'aluminium qui n'a pas été ablaté par le laser de pompe. La mesure de l'amplitude du flanc permet alors de déterminer la valeur de η .

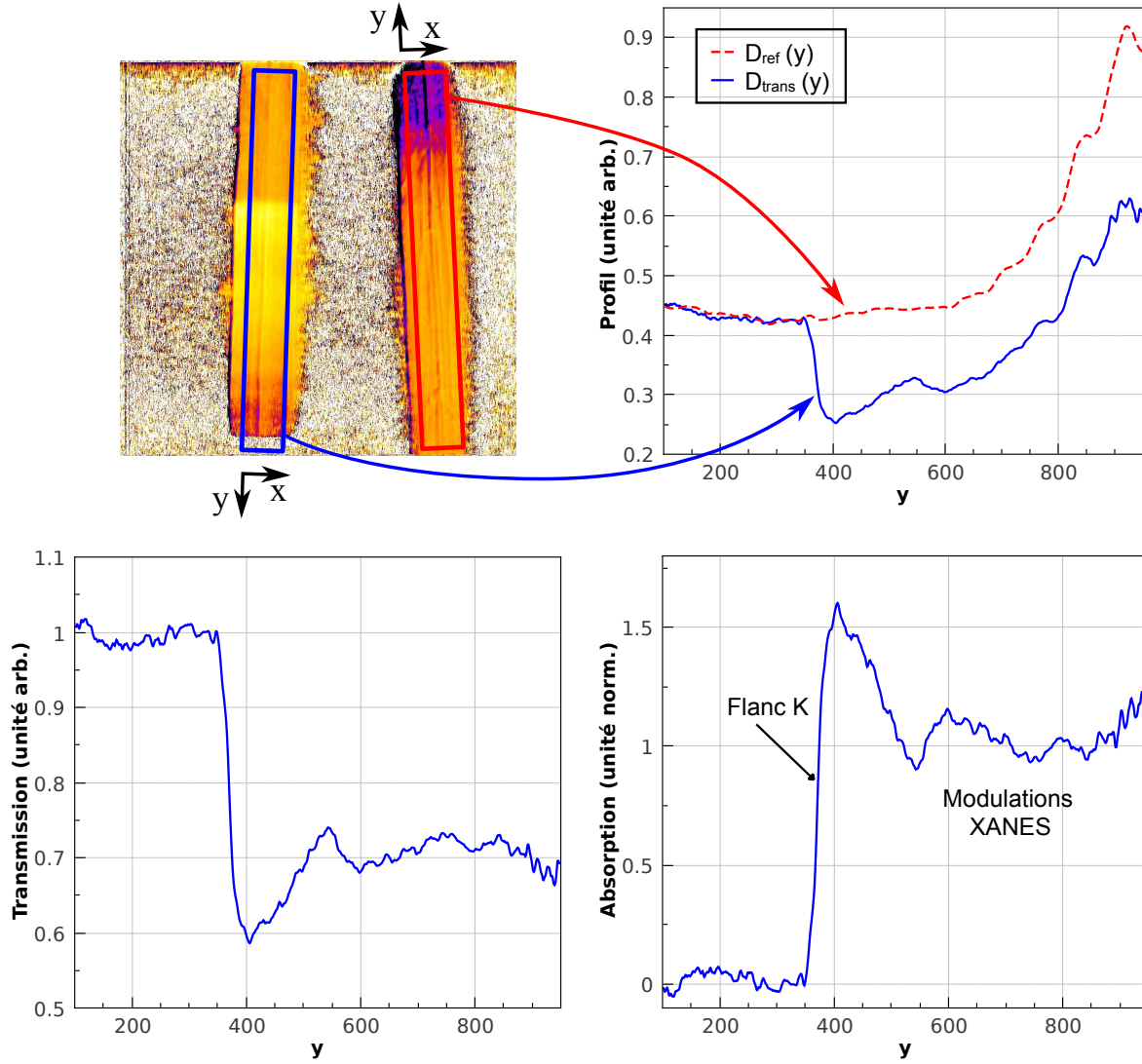


FIGURE 2.9 – (*Haut*) Collecte des profils $D_{ref}(y)$ et $D_{trans}(y)$, lissés respectivement sur 20 et 3 pixels. Le premier profil a été retourné horizontalement pour faire coïncider les pixels correspondant à la même énergie. En-dessous du pixel 350, on remarque la similarité des deux profils, ce qui confirme le caractère isotrope de la source X. On observe ensuite le flanc et les modulations du spectre d'absorption de l'aluminium.

La division de ces deux profils permet d'obtenir la transmission de l'aluminium, dont on déduit l'absorption (*Bas*). Le spectre étant théoriquement plat avant le flanc, les variations sous le pixel 350 permettent d'évaluer le niveau de bruit, restant à l'issue de la procédure décrite dans ce chapitre, à environ 3,5 % du niveau moyen d'absorption après le flanc.

On obtient alors la transmission d'une cible d'aluminium chauffée de manière homogène sur toute la largeur du profil en inversant l'équation 2.8 :

$$T_C = \frac{T_{Chauffage} - \eta T_F}{1 - \eta}, \quad (2.10)$$

T_F est déterminé à partir des tirs « Sans chauffage ». Cette méthode permet ainsi de limiter les effets de bord dans la détermination du spectre d'absorption de l'aluminium chauffé. On peut ainsi intégrer le nombre de photons détectés sur une plus grande zone, ce qui permet de réduire le bruit dû à la statistique du comptage de photons. Il convient toutefois de garder une valeur de η relativement faible, pour que le dénominateur de l'équation 2.10 reste grand.

2.3 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté une source X de large bande spectrale (~ 100 eV) émettant autour du flanc K de l'aluminium (1,56 keV). Cette source étant quasi-ponctuelle et isotrope, il est possible de mesurer l'absorption d'un échantillon à l'aide de deux mesures simultanées : la première détermine le nombre de photons émis par la source ; la seconde détermine le nombre de photons transmis à travers la cible. La comparaison de ces deux grandeurs permet alors de déterminer l'absorption de la cible. La source étant large-bande, il est possible de déterminer le spectre d'absorption en un seul tir à l'aide de cristaux de Bragg en réflexion.

La procédure d'extraction des spectres à partir des traces X expérimentales a été décrite dans la seconde partie de ce chapitre. Nous avons fait état des principales sources de bruit, et des méthodes que nous avons utilisées pour les corriger et réduire leur influence. L'expérience a permis d'obtenir des spectres d'absorption avec une résolution spectrale de l'ordre de l'eV, et un niveau de bruit résiduel de l'ordre de 3,5 % du niveau d'absorption après le flanc, en accumulant seulement une trentaine de tirs. Ce niveau est comparable à celui induit par la statistique de comptage de photons X détectés par la caméra CCD, démontrant la bonne correction des autres sources de bruit. Pour abaisser le niveau de bruit, il serait donc nécessaire d'accumuler plus de tirs. Néanmoins, cette précision est suffisante pour l'étude de l'évolution des modulations XANES du spectre d'absorption de l'aluminium, chauffé par une impulsion laser femtoseconde. Les résultats de cette étude sont présentés dans le chapitre suivant.

Bibliographie

- [1] Christian Bressler and Majed Chergui. Ultrafast X-ray absorption spectroscopy. *Chemical Reviews*, 104(4) :1781–1812, April 2004.
- [2] R. W. Schoenlein, H. H. W. Chong, T. E. Glover, P. A. Heimann, W. P. Leemans, H. A. Padmore, C. V. Shank, A. A. Zholents, M. S. Zolotorev, and J. S. Corlett. Femtosecond X-rays from relativistic electrons : new tools for probing structural dynamics. *Comptes rendus de l'academie des sciences série IV physique astrophysique*, 2(10) :1373–1388, December 2001. WOS :000173968800002.
- [3] A. Cavalleri, M. Rini, H. H. W. Chong, S. Fourmaux, T. E. Glover, P. A. Heimann, J. C. Kieffer, and R. W. Schoenlein. Band-selective measurements of electron dynamics in VO2 using femtosecond near-edge X-ray absorption. *Physical Review Letters*, 95(6) :067405, August 2005.
- [4] Ch Bressler, C. Milne, V.-T. Pham, A. ElNahhas, R. M. van der Veen, W. Gawelda, S. Johnson, P. Beaud, D. Grolimund, M. Kaiser, C. N. Borca, G. Ingold, R. Abela, and M. Chergui. Femtosecond XANES study of the light-induced spin crossover dynamics in an iron(II) complex. *Science*, 323(5913) :489–492, January 2009. PMID : 19074309.
- [5] K. Ta Phuoc, E. Esarey, V. Leurent, E. Cormier-Michel, C. G. R. Geddes, C. B. Schroeder, A. Rousse, and W. P. Leemans. Betatron radiation from density tailored plasmas. *Physics of Plasmas*, 15(6) :063102–063102–10, June 2008.
- [6] Marion Harmand. *Spectroscopie d'absorption X résolue en temps pour l'étude de la matière dense et tiède*. Thèse de doctorat, Bordeaux 1, Novembre 2009.
- [7] F. Dorchies, A. Lévy, C. Goyon, P. Combis, D. Descamps, C. Fourment, M. Harmand, S. Hulin, P. M. Leguay, S. Petit, O. Peyrusse, and J. J. Santos. Unraveling the solid-liquid-vapor phase transition dynamics at the atomic level with ultrafast X-ray absorption near-edge spectroscopy. *Physical Review Letters*, 107(24) :245006, December 2011.
- [8] O. Peyrusse. On the superconfiguration approach to model NLTE plasma emission. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 71(2–6) :571–579, October 2001.
- [9] C. Bauche-Arnoult, J. Bauche, E. Luc-Koenig, J.-F. Wyart, R. M. More, C. Chenais-Popovics, J.-C. Gauthier, J.-P. Geindre, and N. Tragin. Dielectronic recombination process in laser-produced tantalum plasmas. *Physical Review A*, 39(3) :1053–1065, February 1989.
- [10] M. Harmand, F. Dorchies, O. Peyrusse, D. Descamps, C. Fourment, S. Hulin, S. Petit, and J. J. Santos. Broad m-band multi-keV X-ray emission from plasmas created by short laser pulses. *Physics of Plasmas*, 16(6) :063301–063301–6, June 2009.
- [11] François Deneuville. *Étude de la dynamique électronique des plasmas denses et tièdes par interférométrie optique*. Thèse de doctorat, Bordeaux 1, Février 2013.
- [12] A. Levy, F. Dorchies, C. Fourment, M. Harmand, S. Hulin, J. J. Santos, D. Descamps, S. Petit, and R. Bouillaud. Double conical crystal X-ray spectrometer for high resolution ultrafast X-ray absorption near-edge spectroscopy of Al K-edge. *Review of Scientific Instruments*, 81(6) :063107–063107–5, June 2010.

- [13] T. A. Hall. A focusing X-ray crystal spectrograph. *Journal of Physics E : Scientific Instruments*, 17(2) :110, February 1984.
- [14] Rl Kelly. Atomic and ionic spectrum lines below 2000 angstroms - hydrogen through krypton. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 16 :1-&, 1987. WOS :A1987L991400001.

Chapitre 3

Processus ultra-rapides rencontrés dans l'aluminium chauffé par un laser femtoseconde

Sommaire

3.1	Etat de l'art	62
3.1.1	Etude par mesures optiques	62
3.1.2	Etude par diffraction électronique	64
3.1.3	Spectroscopie d'absorption X près des seuils - simulations . .	65
3.1.4	Spectroscopie XANES - études expérimentales	68
3.2	Etude des transitions de phase ultra-rapides par XANES résolue en temps	72
3.2.1	Dispositif expérimental	72
3.2.2	Résultats expérimentaux à 6 J.cm^{-2}	73
3.2.3	Interprétation hydrodynamique	74
3.2.4	Interprétation des spectres XANES	76
3.2.5	Conclusion	78
3.3	Etude de l'équilibration électrons-ions par XANES résolue en temps	78
3.3.1	Dispositif expérimental	79
3.3.2	Spectres expérimentaux à $1,5 \text{ J.cm}^{-2}$	80
3.3.3	Spectres expérimentaux à $0,27 \text{ J.cm}^{-2}$	81
3.3.4	Quantification de la perte d'ordre local	82
3.3.5	Simulation de la dynamique de l'équilibration	84
3.3.6	Comparaison avec des simulations de dynamique moléculaire quantique	88
3.3.7	Discussion	90
3.3.8	Conclusion	91
	Bibliographie	92

L'aluminium a une configuration électronique relativement simple, et l'absence de bande d à proximité du niveau de Fermi – contrairement aux métaux de transition – simplifie l'analyse des expériences d'absorption X. D'un point de vue pratique, ce métal a un coût raisonnable, et la fabrication d'échantillons minces est relativement simple. L'aluminium est par conséquent un bon candidat pour étudier, grâce à l'absorption X près des seuils, les processus rencontrés dans les transitions de phase ultra-rapides du solide à la matière dense et tiède, ou pour suivre l'équilibration électrons-ions qui se déroule après l'excitation par un laser femtoseconde.

L'étude de l'aluminium dans ces états extrêmes a été développée récemment, grâce à l'avancée des techniques expérimentales. L'équilibration a été étudiée à l'aide de la diffraction électronique [1] ou de mesures optiques [2]. Différentes simulations [3, 4] et expériences [5, 6, 7] ont montré l'intérêt de la spectroscopie d'absorption X près des seuils (XANES) pour suivre l'évolution de l'aluminium à l'échelle microscopique (structures électronique et atomique).

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié la dynamique ultra-rapide des changements d'états subis par l'aluminium, ainsi que l'équilibration électrons-ions. Nous avons pour cela réalisé des expériences de spectroscopie XANES résolues en temps, afin de déterminer l'évolution temporelle des structures électroniques et ioniques d'un échantillon mince d'aluminium, irradié par un laser femtoseconde au-dessus du seuil de dommage. Dans ce chapitre, après avoir résumé l'état des connaissances concernant ces processus dans l'aluminium, nous présenterons les résultats expérimentaux, et les conclusions que nous en avons tirées.

3.1 Etat de l'art

3.1.1 Etude par mesures optiques

M. Kandyla *et al.* ont réalisé une étude en réflectométrie de la transition de phase solide-liquide, de l'aluminium chauffé par un laser femtoseconde [2]. La cible utilisée avait une épaisseur de $1\ \mu\text{m}$, ce qui est épais en comparaison de la longueur de peau, typiquement de quelques dizaines de nm avec les longueurs d'onde de la sonde (de 1,5 à 3,5 eV).

Des flux de 3 à 5 fois le seuil d'ablation (évalué à $0,21\ \text{J.cm}^{-2}$ dans cette étude) ont été testés avec un laser de pompe ayant une durée de 40 fs. Comme on peut l'observer sur la figure 3.1, la réflectivité diminue, à partir de celle de l'état solide, vers un plateau attribué à celle de l'état liquide, sur une échelle de 1,5 à 2 ps selon les longueurs d'onde du faisceau sonde. Cette échelle de temps, dépendant peu du flux d'excitation, a été validée avec un modèle supposant une fusion se déroulant au cœur de l'échantillon [8]. Cette hypothèse d'homogénéité reste à confirmer, en sachant que les mesures de réflectométrie se déroulent dans l'épaisseur de peau de l'échantillon, faible devant l'épaisseur totale de l'échantillon, et dans laquelle peuvent se trouver de forts gradients de densité et de température.

Les auteurs ont conclu que la fusion se déroule de manière « thermique », c'est à dire qu'elle a lieu lorsque les ions, excités par les électrons plus chauds, dépassent la température de fusion. Ces résultats sont à confronter avec ceux d'une précédente étude en réflectivité [9], qui avait mis en évidence une transition dans l'aluminium, à la fois plus rapide que le temps d'échange d'énergie électrons-ions, et se déroulant

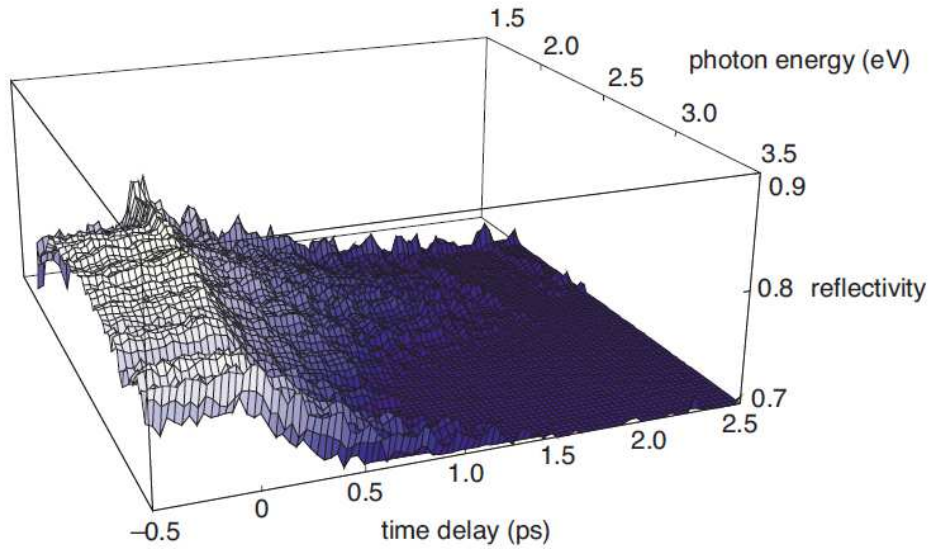


FIGURE 3.1 – Dynamique de la réflectivité d'un échantillon d'aluminium chauffé par laser à 3,6 fois le seuil d'ablation, pour des longueurs d'onde de 1,5 à 3,5 eV. Cette figure est issue de la référence [2].

sous le seuil d'ablation. Cette transition de phase a été attribuée à une déstabilisation de la structure en bande de l'aluminium, due au haut niveau d'excitation électronique (souvent décrite comme une fusion dite « non thermique »). L'apparente opposition entre les conclusions de ces deux études vient du fait que, dans la deuxième référence [9], la longueur d'onde de la sonde correspondait à une résonance entre deux bandes électroniques (transition inter-bandes).

On le voit, il est difficile d'interpréter des mesures optiques : d'une part l'information obtenue (réflectivité) peut être modifiée par la structure électronique en bande de l'échantillon, d'autre part la structure ionique joue un rôle important, et la réflectivité est influencée par la température et la densité de l'échantillon. Il est difficile de séparer les différents processus physiques contribuant à l'évolution de cette grandeur macroscopique. L'interprétation des mesures dépend du modèle utilisé reliant les grandeurs physiques que l'on souhaite déterminer (état de la matière, densité d'électrons...) à la grandeur mesurée (réflectivité). L'utilisation de méthodes expérimentales donnant directement des informations à l'échelle microscopique est donc une approche intéressante pour suivre avec plus de certitude l'évolution des propriétés de la matière. Dans la suite, nous décrirons par conséquent des études par diffraction électronique et par XANES.

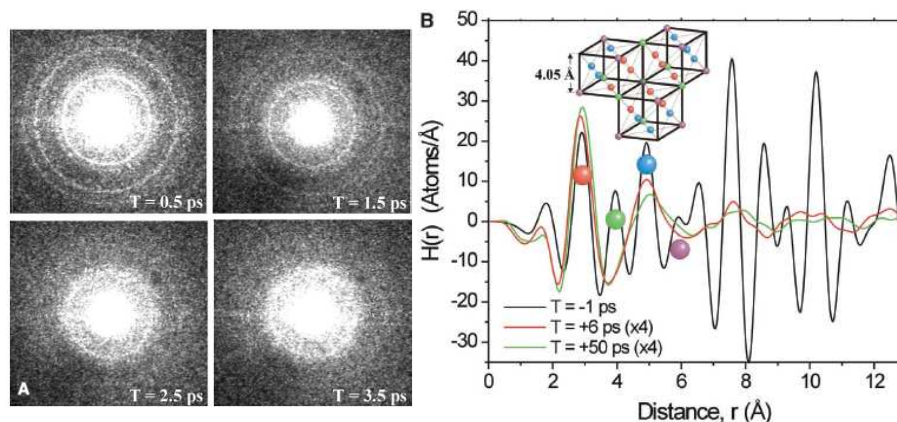


FIGURE 3.2 – (*Gauche*) Figure de diffraction électronique de l'aluminium polycristallin, enregistrée à différents instants lors de la transition de phase ultra-rapide solide-liquide. Les anneaux visibles au délai $T = 500$ fs après excitation sont caractéristiques de la structure cubique à faces centrées (cfc) de l'aluminium froid ; leur disparition progressive révèle la perte de l'ordre à longue portée. (*Droite*) Fonction de corrélation calculée à partir des données expérimentales. Au délai $T = -1$ ps (avant l'excitation), on observe les pics correspondant aux distances inter-atomiques attendues pour la structure cfc de l'aluminium froid, présentée dans l'encart en haut de la figure. Les quatre familles de plus proches voisins sont représentées par des billes de couleurs, reportées au niveau des quatre pics correspondants dans la fonction de corrélation (les modulations inférieures à 2 \AA sont liées à la méthode de mesure et n'ont pas de sens physique). Les courbes aux délais 6 et 50 ps (agrandies d'un facteur 4 pour la visibilité), ont perdu toute organisation à longue portée, et seul persiste l'ordre à courte portée. Cette figure est issue de la référence [1].

3.1.2 Etude par diffraction électronique

B. J. Siwick *et al.* ont étudié la transition solide-liquide à l'échelle atomique, en observant la diffraction d'un faisceau d'électrons de 30 keV, dont la durée (500 fs) donne la résolution temporelle de l'expérience [1]. Cette méthode, décrite dans la partie 1.3.2, permet de déterminer l'ordre atomique à longue portée. Une feuille mince d'aluminium (20 nm) est chauffée par un laser de 120 fs, dans le proche infra-rouge, avec un flux de $0,07 \text{ J.cm}^{-2}$, soit deux fois le seuil d'ablation rapporté pour cette épaisseur de cible. On note que ce dernier est plus faible que dans l'expérience reportée plus haut. En effet, l'épaisseur de la cible étant de l'ordre de la distance parcourue ballistiquement par les électrons photo-excités, elle est chauffée uniformément, et l'absence de diffusion thermique dans la profondeur de l'échantillon induit une densité d'énergie stockée à la surface plus importante. Une feuille mince est donc ablatée plus facilement qu'une cible épaisse.

La figure 3.2 (*Gauche*) présente l'évolution de la figure de diffraction pour différents délais entre le faisceau laser de chauffage (pompe), et le faisceau électronique (sonde). La fonction de corrélation atome-atome correspondante est reportée dans la figure 3.2 (*Droite*). Elle décrit la probabilité de trouver un atome, en fonction de la distance à un atome donné. La fusion du matériau se déroule dans une échelle picoseconde. Elle est caractérisée par une diminution de l'ordre à courte portée (premiers voisins), mais surtout par une perte de l'ordre à longue portée.

La diffraction permet par conséquent d'avoir une information univoque quand à la désorganisation du réseau cristallin, qui est reliée à la température du réseau. La disparition des pics de diffraction permet d'en déduire la perte d'ordre atomique qui a lieu lors de la fusion. Il s'agit par conséquent d'un diagnostic puissant, mais limité à des températures inférieures ou proches de la température de fusion : au delà, la figure de diffraction n'est plus modifiée, et on peut alors considérer ce diagnostic comme « saturé ». Dans cette thèse, nous avons choisi d'étudier et de présenter la spectroscopie d'absorption X près des seuils, qui permet de déterminer l'évolution de la température ionique au delà de la fusion.

3.1.3 Spectroscopie d'absorption X près des seuils - simulations

Comme on l'a vu dans la partie 1.4, l'analyse de l'absorption d'un échantillon à proximité d'un flanc permet d'avoir des informations sur la structure ionique et électronique de l'échantillon. Cependant, le lien entre les observations expérimentales et ces structures (elles-mêmes dépendant de la température et de la densité) est complexe, et ne peut être compris qu'en comparant des spectres expérimentaux avec des spectres issus de simulations.

Cette limitation importante explique que nous ayons choisi d'étudier l'aluminium : en raison de la simplicité de sa structure électronique, ce métal est relativement simple à modéliser [10, 3, 4]. De plus, des expériences ont été réalisées à l'équilibre thermique (température des électrons et des ions identique) [5, 6, 7], et la comparaison entre simulations et expériences est relativement satisfaisante.

Les calculs des spectres XANES ont été réalisés par deux approches différentes et complémentaires :

Calcul de XANES et modèle du « plasma dense » Afin de calculer le spectre XANES de l'aluminium dans différentes conditions thermodynamiques, O. Peyrusse a réalisé un calcul en trois étapes [3]. Dans un premier temps un plasma dense est simulé à l'aide de la théorie de la fonctionnelle densité (TFD). La fonction de distribution $g(r)$ (reliée à la distribution des ions) est obtenue en résolvant les interactions ion-ion.

La figure 3.3 présente l'évolution de la fonction de corrélation ion-ion en fonction de la température (au-dessus de la température de fusion), le long de deux isochores : à la densité du solide et à la moitié de la densité du solide. Cette grandeur donne, au voisinage d'un ion, la probabilité de présence d'un autre ion en fonction de la distance les séparant. A la densité du solide, la fonction de corrélation présente des pics marqués correspondant à la position des premiers voisins dans la structure cubique à faces centrées de l'aluminium. L'augmentation de la température entraîne une perte progressive de l'ordre local du matériau. La baisse de la densité éloigne globalement les ions, et s'accompagne également d'une diminution de l'ordre local (on remarquera l'élargissement des pics).

Dans un deuxième temps, plusieurs configurations d'atomes sont construites à partir de la fonction de distribution. Enfin un potentiel de Muffin-Tin est créé à partir de cette configuration, ce qui permet de calculer les diffusions multiples donnant lieu aux modulations présentes dans les spectres XANES. Cette méthode de calcul est couramment utilisée en phase solide. Afin d'adapter ces calculs au cas de la matière dense et tiède, plusieurs améliorations ont été apportées [11]. D'une part, la configuration

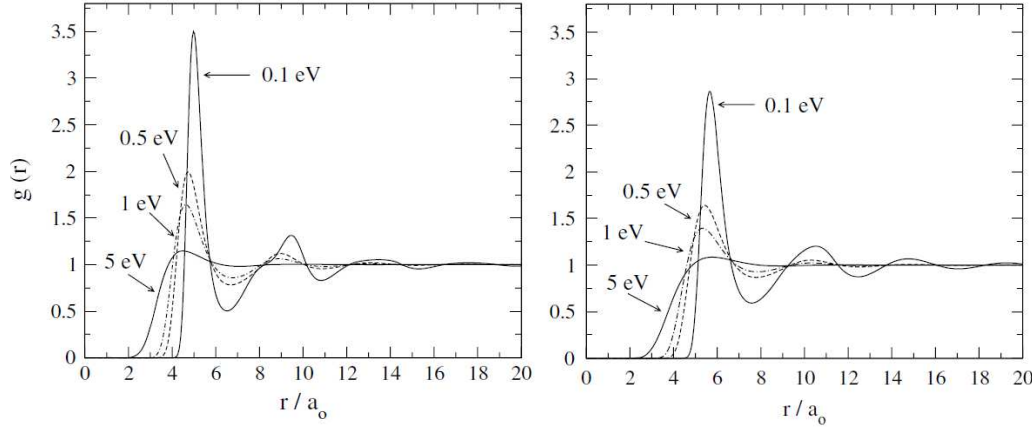


FIGURE 3.3 – Evolution de la fonction de corrélation ion-ion de l'aluminium $g(r)$ en fonction de la température, selon le modèle du plasma dense. (*Gauche*) A la densité du solide. (*Droite*) A la moitié de la densité du solide. Cette figure est issue de la référence [3].

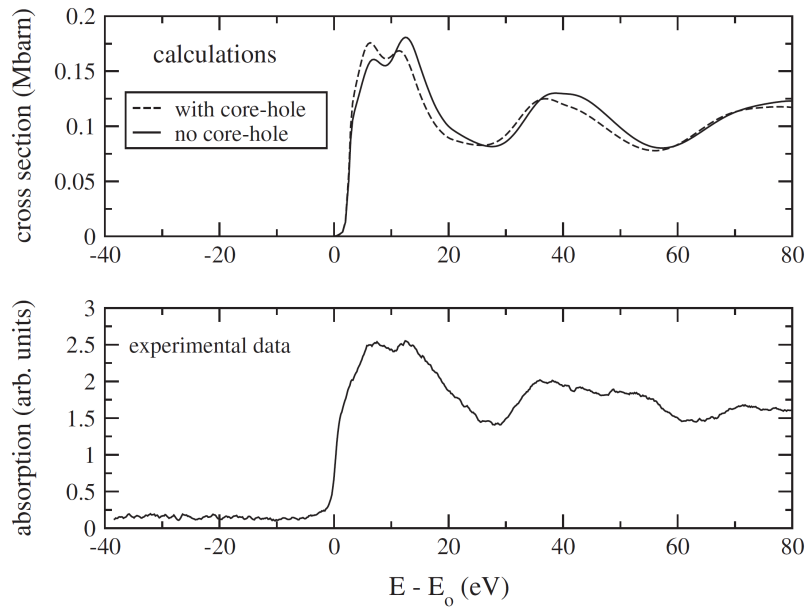


FIGURE 3.4 – Spectre XANES du flanc K de l'aluminium, dans les conditions ambiantes de température et de pression. *Haut* : à partir de calculs de différences finies pour un groupement de 13 atomes arrangés suivant le réseau cubique à faces centrées. *Bas* : obtenu expérimentalement. Cette figure est issue de la référence [11].

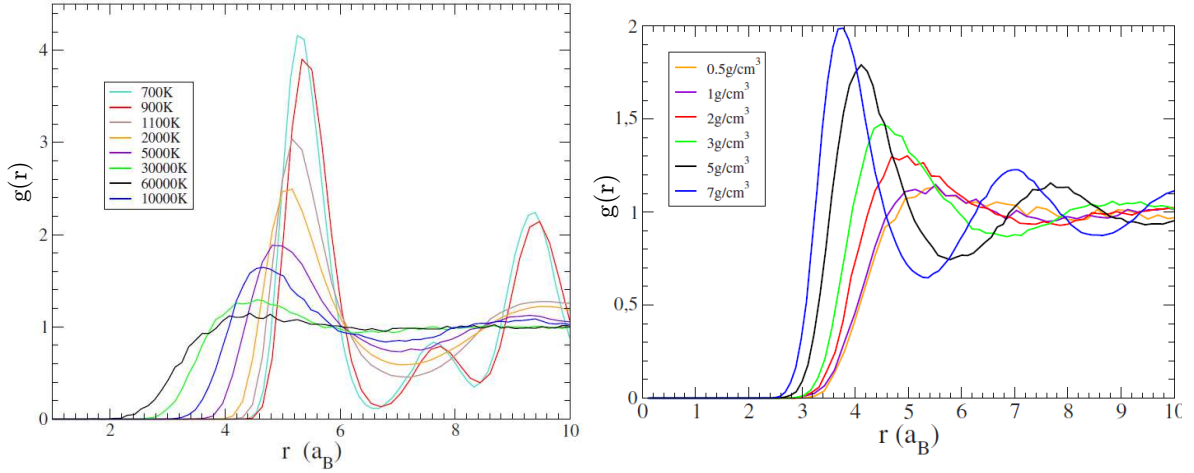


FIGURE 3.5 – Dynamique Moléculaire Quantique (DMQ) : Evolution de la fonction de corrélation ion-ion de l'aluminium. *Gauche* : en fonction de la température, à densité solide. *Droite* : en fonction de la densité, à 17 400 K. Cette figure est issue de la référence [4].

spatiale n'est plus échantillonnée à partir d'une fonction de corrélation, mais elle est directement issue d'un calcul de dynamique moléculaire classique. D'autre part, pour tenir compte des limitations du potentiel de Muffin-Tin dans le cas d'un milieu chaud et dense, le potentiel a été calculé à l'aide des différences finies. La figure 3.4 présente le spectre XANES du flanc K de l'aluminium calculé avec cette méthode (*haut*), et obtenu expérimentalement [12] (*bas*), dans les conditions ambiantes de température et de pression. On observe un bon accord global entre les spectres, ce qui montre l'intérêt de cette méthode. Les calculs pour l'aluminium hors des conditions ambiantes sont présentés plus loin.

Notons que, en ce qui concerne les distributions spatiales des ions et la structure électronique, cette technique est basée sur un certain nombre de modèles, et suppose par conséquent des simplifications qui conduisent à une moins bonne précision. Mais ces simplifications permettent de réduire sensiblement le temps de calcul, en comparaison de méthodes *ab initio*, comme la dynamique moléculaire quantique (DMQ).

Dynamique moléculaire quantique (DMQ) Des calculs ont été réalisés sur l'aluminium avec cette technique par V. Recoules *et al.* [4] : un certain nombre d'atomes sont disposés selon le réseau de l'aluminium « froid » (cubique à faces centrées). Le système évolue ensuite librement, les vitesses étant modifiées de façon à obtenir la température souhaitée, et ce jusqu'à un temps long devant les différents processus transitoires. Les ions sont traités classiquement. Pour chaque distribution spatiale des ions, la structure électronique est calculée quantiquement avec la théorie de la fonctionnelle densité (TFD). Les spectres d'absorption ne sont pas ici déterminés en calculant les diffusions multiples, mais à partir de la réponse optique dans le domaine des rayons X, estimée au moyen de la formulation de Kubo-Greenwood.

La figure 3.5 présente le comportement de la fonction de corrélation selon ces calculs. A gauche les résultats sont présentés le long de l'isochore correspondant à la densité du solide ($2,7 \text{ g.cm}^{-3}$). La fusion de l'aluminium (transition vers le liquide à 933 K) est marquée par une atténuation relativement faible du pic correspondant au premier

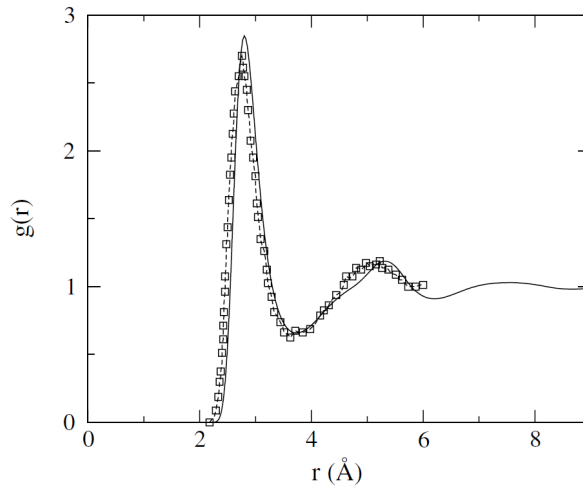


FIGURE 3.6 – Fonction de corrélation ion-ion de l'aluminium à la température de 0,086 eV et à la densité de $2,0 \text{ g.cm}^{-3}$ (état liquide proche de la température de fusion). Carrés : simulations de dynamique moléculaire quantique [10]. Ligne continue : méthode du plasma dense. Cette figure est issue de la référence [3].

voisin, mais surtout par un important réarrangement de la structure ionique au delà : le deuxième et le troisième pics, situés respectivement à $6,6$ et $9,4 a_B$ (rayon de Bohr) disparaissent. L'augmentation de température qui a lieu après la fusion se traduit par une baisse progressive de l'ordre local, à l'instar du comportement décrit dans la figure 3.3.

La figure 3.5 (*Droite*) présente l'évolution de la fonction de corrélation de l'aluminium le long de l'isotherme $17\,400 \text{ K}$. A 7 g.cm^{-3} (plus du double de la densité solide), l'aluminium est très structuré, et la baisse de la densité entraîne une baisse progressive de l'ordre local, jusqu'à sa quasi-disparition aux alentours de $0,5 \text{ g.cm}^{-3}$.

Comme on le voit, les deux modèles décrits ici sont en bon accord qualitatif. L'accord est particulièrement bon pour les cas les plus simples : la figure 3.6 présente la fonction de corrélation ion-ion calculée pour l'aluminium dans les conditions de température et de densité du liquide (juste au-dessus de la température de fusion), à partir d'une part d'un calcul de DMQ [10] (*carrés*), et d'autre part à partir du modèle du plasma dense (*ligne continue*). On note un bon accord global, qui se retrouve dans les calculs de spectre XANES qui seront présentés par la suite.

3.1.4 Spectroscopie XANES - études expérimentales

Comme il a été mentionné plus haut, la spectroscopie est un outil puissant pour déterminer la structure de la matière à l'échelle microscopique. Cependant, son interprétation n'est pas aussi directe que d'autres techniques comme la diffraction par exemple. Pour faire le lien entre les motifs observés expérimentalement et les informations structurelles correspondantes, il est nécessaire de faire appel à des simulations de spectres XANES. Peu avant cette thèse, un travail assez complet a été réalisé pour comparer les mesures expérimentales aux deux approches théoriques présentées ci-dessus. Différentes conditions de température et de pression du régime de la matière dense et tiède ont été explorées, dans des conditions assurant l'équilibre thermique entre les électrons et les ions. Les résultats principaux sont présentés ci-dessous.

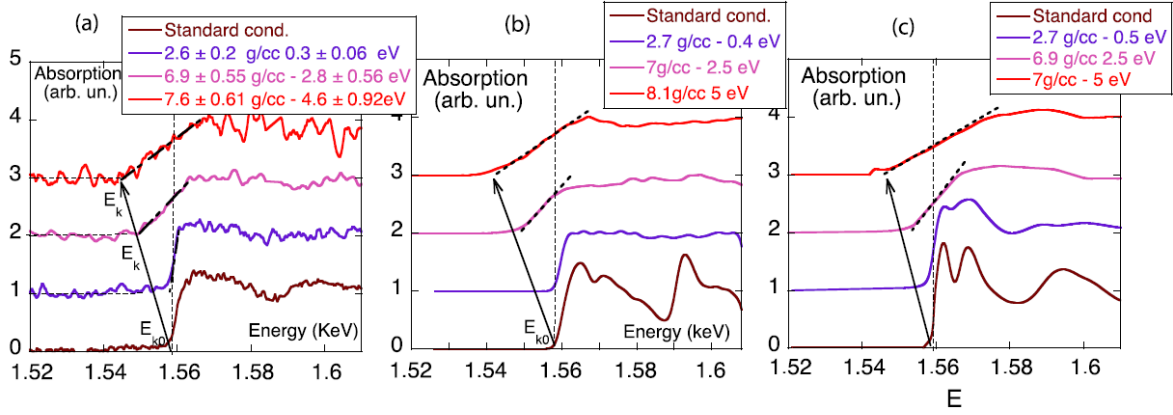


FIGURE 3.7 – Spectres d'absorption X près du flanc K de l'aluminium comprimé dans différentes conditions de température et de densité. (a) Résultats expérimentaux. (b) Calculs ab initio. (c) Modèle de plasma dense. Dans les trois cas, le spectre « standard cond. » correspond à la densité du solide et à la température ambiante (spectre « froid »). Les spectres d'absorption sont normalisés à l'absorption loin du flanc, et sont décalés verticalement pour une meilleure visibilité. Cette figure est issue de la référence [6].

Choc créé par un laser nanoseconde A. Benuzzi-Mounaix *et al.* ont étudié le comportement d'une cible mince d'aluminium soumise à un choc créé par un laser nanoseconde [6]. Le laser (dit de « pompe ») est focalisé sur une couche de plastique, dont l'ablation produit, par conservation de la quantité de mouvement, un choc qui se propage dans la couche d'aluminium située au contact. En face arrière, le choc se réfléchit sur une couche de diamant, ou est transmis dans une couche de plastique.

La température et la densité de l'échantillon ont été contrôlées avec deux diagnostics en face arrière. Des mesures VISAR (« Velocity Interferometer System for Any Reflector » : interférométrie à partir de la réflexion d'un faisceau sonde) permettent d'obtenir la vitesse du choc au delà de la pression de métallisation du diamant (il devient alors réfléchissant). Un diagnostic détecte de plus l'émission propre de la cible, résolue en temps, pour en obtenir la température (SOP pour Self Optical Pyrometry).

Un faisceau laser picoseconde (faisceau « sonde ») est focalisé sur une cible de dysprosium. Le plasma produit émet, à partir de sa couche M, un rayonnement X relativement plat, dans le domaine spectral correspondant au flanc K de l'aluminium [13]. Le rayonnement X, isotrope, est collecté à l'aide de spectromètres permettant d'obtenir le spectre d'absorption de la cible [14]. Le montage est similaire à celui décrit dans le chapitre 2, avec quelques modifications comme décrit dans le chapitre 4.

La figure 3.7 présente les spectres XANES obtenus expérimentalement, ainsi que ceux issus de simulations ab initio ou à partir d'un modèle de plasma dense. Le comportement, décrit à partir des résultats expérimentaux ou des simulations, est globalement identique. Les modulations XANES présentes après le flanc, qui reflètent l'ordre local, disparaissent quand la température augmente. La pente du flanc est adoucie sous l'effet de l'augmentation de la température électronique. Le décalage du flanc est dû d'une part à l'augmentation de l'énergie de Fermi avec la densité, et d'autre part à l'écrantage du niveau $1s$, dont l'énergie augmente avec la densité.

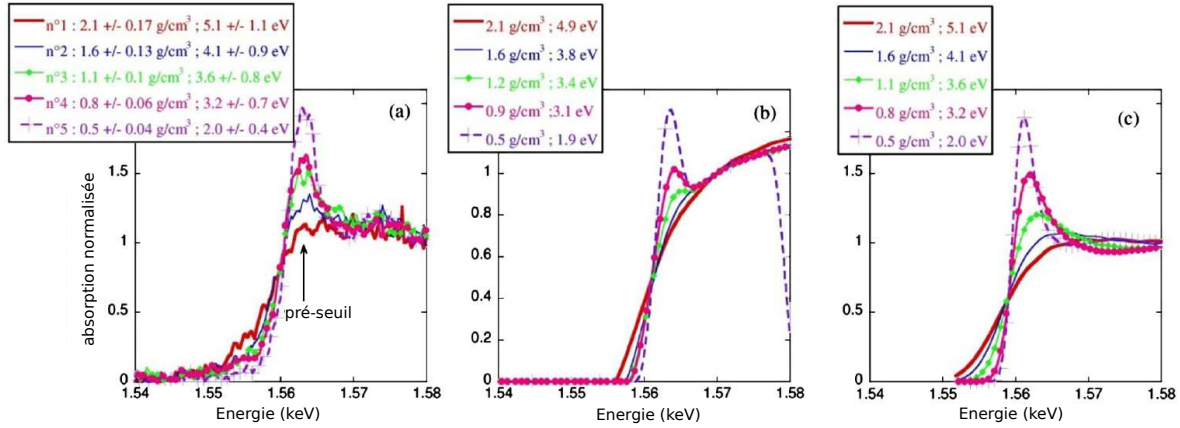


FIGURE 3.8 – Spectres d’absorption X près du flanc K de l’aluminium, dans différentes conditions thermodynamiques. (a) Résultats expérimentaux, les conditions (ρ , T) sont estimées à partir de simulations hydrodynamiques contraintes par les mesures optiques. (b) Calculs ab initio [15, 16]. (c) Modèle de l’atome moyen dans un jellium [17]. Cette figure est issue de la référence [7].

Détente de l’aluminium choqué A. Lévy *et al.* ont étudié l’évolution du spectre XANES d’une cible d’aluminium lors de l’expansion d’une cible préalablement comprimée par un choc laser [7]. Le dispositif expérimental est similaire à celui décrit dans le paragraphe précédent. Après le passage du choc, la cible se détend. L’expansion est contenue par une couche de plastique en face arrière. La cible est sondée grâce à un faisceau X produit de la même façon que précédemment. Le retard pompe-sonde est modifié afin de suivre l’évolution du spectre XANES de la cible au cours de la détente. Comme précédemment, les conditions hydrodynamiques sont déterminées à l’aide de dispositifs optiques en face arrière (VISAR et SOP).

La figure 3.8 présente l’évolution des spectres XANES de l’aluminium, à différents instants de la détente. Les spectres expérimentaux (à gauche) présentent le même comportement qualitatif que les simulations, obtenues à partir d’un calcul ab initio (au centre), ou à l’aide d’un modèle d’atome moyen (à droite) : on observe, au niveau du flanc, l’apparition d’un pic d’absorption quand la densité décroît en-dessous de $\sim 1,6 \text{ g.cm}^{-3}$. L’amplitude de ce pic augmente ensuite progressivement au cours de la détente, avec la baisse de la densité.

Ce pic révèle la localisation progressive des électrons de la bande de conduction de l’aluminium, sur les orbitales atomiques $3s$ et $3p$. En se vaporisant, l’aluminium subit une transition progressive métal-non métal (transition de Mott).

Chauffage isochore de l’aluminium A. Mančić *et al.* ont réalisé une expérience de chauffage isochore d’un échantillon d’aluminium (à la densité du solide) [5]. Un faisceau laser sub-picoseconde (pompe) est focalisé sur une feuille d’or, afin de produire un faisceau de protons. Une cible mince d’aluminium est placée $200 \mu\text{m}$ derrière la feuille d’or. Elle est chauffée par les protons de manière homogène longitudinalement, et sur une échelle de temps inférieure à son expansion hydrodynamique. La durée du paquet de protons, très brève à leur création, est allongée à cause de la largeur de leur distribution de vitesse. Elle est estimée à environ 25 ps au niveau de la cible d’aluminium.

Le chauffage se déroule alors de manière quasi-isochore, et la température des ions

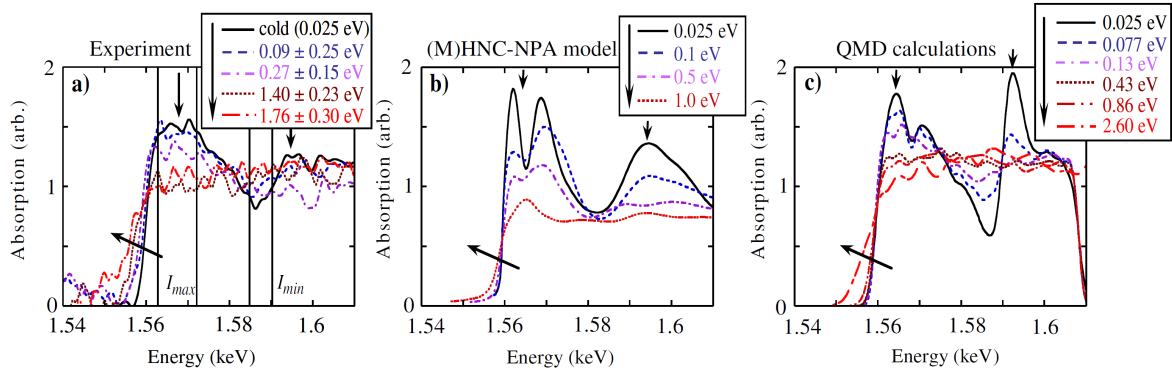


FIGURE 3.9 – Spectres d'absorption X près du flanc K de l'aluminium, à la densité du solide. (a) Résultats expérimentaux : les spectres sont normalisés en amplitude, à la valeur moyenne calculée en dehors des structures. (b) Calculs ab initio. (c) Modèle MHNC-NPA. Cette figure est issue de la référence [5].

peut être modifiée en utilisant des cibles d'épaisseurs différentes, en réglant le délai pompe-sonde, ou en modulant la source de protons via une défocalisation du faisceau principal. Les conditions de chauffage de la cible sont contrôlées en couplant des mesures de vitesse d'expansion de la face arrière de la cible d'aluminium (à l'aide d'un dispositif interférentiel mesurant le déphasage à la réflexion d'un troisième faisceau : TASRI), à un code hydrodynamique. Notons que la durée du chauffage est bien supérieure aux phénomènes d'échange électrons-ions, ce qui permet de garantir que la cible est à l'équilibre thermique (Cf. partie 3.3 de ce chapitre).

Le spectre XANES de l'aluminium autour du flanc K est enregistré de manière similaire aux expériences décrites dans les paragraphes précédents. La figure 3.9 présente l'évolution du spectre en fonction de la température des échantillons. Les données expérimentales (a) sont comparées à un modèle de matière dense et tiède, couplé à une modélisation des structures XANES à l'aide de la méthode des différences finies (b) [3, 18], ainsi qu'à des calculs de Dynamique Moléculaire Quantique (c).

Le comportement des spectres XANES expérimentaux est qualitativement bien reproduit par les simulations. D'une part, le spectre à température ambiante (« cold ») présente un flanc raide, dont la pente diminue lors de l'augmentation de la température liée au chauffage (élargissement du flanc K). Ce phénomène est lié à l'élargissement de la fonction de Fermi-Dirac quand la température électronique augmente. D'autre part, on observe sur le spectre les structures caractéristiques de l'aluminium à l'état solide, notamment les deux « bosses » indiquées par des flèches verticales. La forte structuration du spectre XANES étant due à la forte corrélation des ions (ordre local).

La modification de ces structures (notamment la baisse progressive de l'amplitude de la seconde « bosse ») correspond à une réduction de l'ordre local. En supposant que cette réduction est le résultat direct de l'augmentation de la température ionique, il est possible d'obtenir expérimentalement un diagnostic de cette dernière.

Le caractère progressif de la perte de structure du spectre permet d'envisager de suivre l'évolution de la température, jusqu'à la complète disparition des structures, qui a lieu autour de 0,5 eV. Cette caractéristique est particulièrement intéressante, et sera exploitée dans la partie 3.3. Notons enfin que le spectre conserve une structure au delà de la fusion (qui a lieu autour de 0,1 eV), signifiant que, même si l'ordre à longue portée a disparu (passage à l'état liquide), l'ordre local persiste.

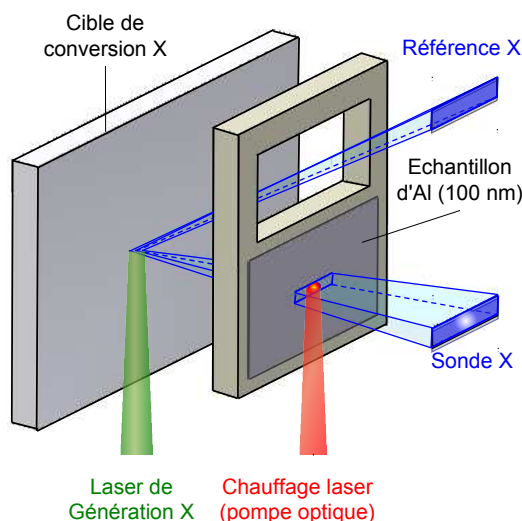


FIGURE 3.10 – Dispositif expérimental. Se référer à la figure 2.4.

3.2 Etude des transitions de phase ultra-rapides par XANES résolue en temps

Comme on l'a vu dans les paragraphes précédents, la spectroscopie XANES est un diagnostic puissant permettant de caractériser les structures électronique et ionique de la matière. La résolution temporelle de ce type d'expérience étant principalement limitée par la durée du faisceau X (typiquement de l'ordre de quelques picosecondes), il est possible d'observer des phénomènes transitoires, sur cette échelle de temps.

Cette partie se propose de décrire une expérience réalisée sur le laser Eclipse du CELIA, dans le but de suivre les transitions de phase ultra-rapides solide-liquide-vapeur traversées par une cible d'aluminium excitée par un laser femtoseconde, à l'aide de la spectroscopie d'absorption X près des seuils résolue en temps. Il s'agit de la première démonstration de XANES résolu en temps, à l'échelle picoseconde, avec un système laser « de table » [19, 20].

3.2.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est rappelé dans la figure 3.10. Le laser est divisé en deux parties : le faisceau pompe, d'une durée de 120 fs, et de flux 6 J.cm^{-2} à 60° d'incidence permet de chauffer de manière quasi-instantanée un échantillon d'aluminium de 100 nm d'épaisseur. Le faisceau sonde est focalisé sur une cible d'holmium afin de produire une impulsion X dont l'absorption à travers l'échantillon est déterminée à l'aide d'un double spectromètre. Le délai pompe-sonde est modifié afin de suivre l'évolution des spectres XANES au cours du temps. La résolution temporelle est principalement limitée par la durée de la sonde X, évaluée à $3,15 \pm 0,25 \text{ ps rms}$. Le dispositif expérimental est décrit plus en détail dans le chapitre 2, ainsi que la procédure d'extraction des spectres XANES.

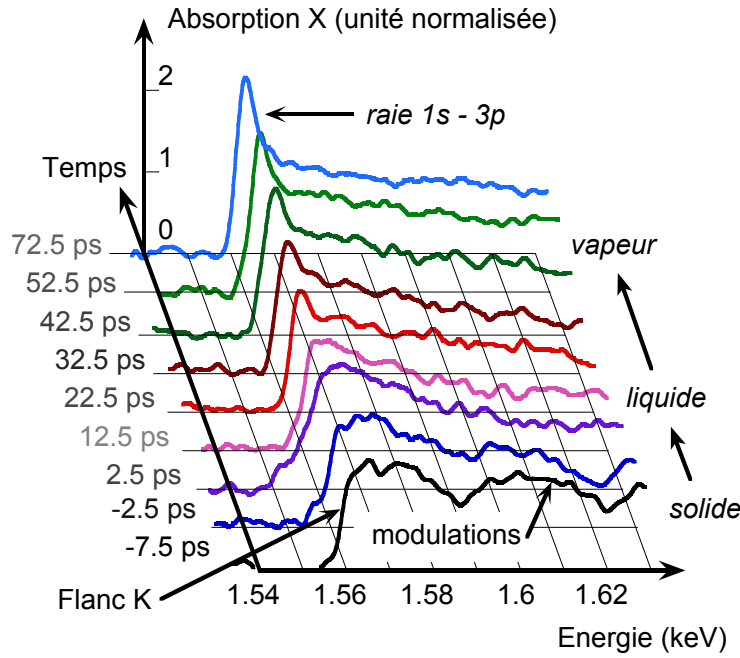


FIGURE 3.11 – Spectres XANES d’une feuille de 100 nm d’aluminium, chauffée par une impulsion laser de 6 J.cm^{-2} à 60° d’incidence, d’une durée de 120 fs, en fonction du retard entre la sonde X et la pompe. L’origine temporelle est fixée à la coïncidence des maximums des deux impulsions.

3.2.2 Résultats expérimentaux à 6 J.cm^{-2}

Les spectres XANES résolus en temps sont présentés dans la Figure 3.11. Chaque spectre est obtenu en intégrant le rayonnement X collecté dans une zone rectangulaire de l’échantillon de $450 \mu\text{m} \times 140 \mu\text{m}$, dans laquelle le chauffage est homogène à 20 % près. Le premier spectre, obtenu 7,5 ps avant la pompe optique, est celui de l’aluminium solide à température ambiante. Il présente un flanc K raide, ce qui révèle une nette séparation entre les états occupés et vacants dans la bande de conduction, à l’énergie de Fermi. L’élargissement résiduel est dû à la résolution spectrale limitée du dispositif (environ 1 eV). Le flanc K est suivi des modulations XANES attendues pour la structure cubique à faces centrées de l’aluminium solide. Leur disparition, 2,5 ps après le chauffage, indique une perte de l’ordre ionique à courte portée, ce qui témoigne d’une transition solide-liquide ultra-rapide. Au même moment, la pente du flanc d’absorption devient plus douce, confirmant l’élargissement thermique du niveau de Fermi. L’interpolation de cette courbe avec la distribution de Fermi-Dirac permet d’estimer la température électronique à $1,8 \pm 0,5 \text{ eV}$. Aux temps plus longs, on constate l’apparition progressive d’un pic d’absorption au niveau du flanc, correspondant à la transition atomique $1s-3p$. Comme nous l’avons vu dans le paragraphe 3.1.4, ce phénomène indique la relocalisation progressive des électrons de valence, depuis la bande de conduction jusqu’aux orbitales atomiques $3p$ et $3s$, ce qui est le signe de la transition liquide-vapeur.

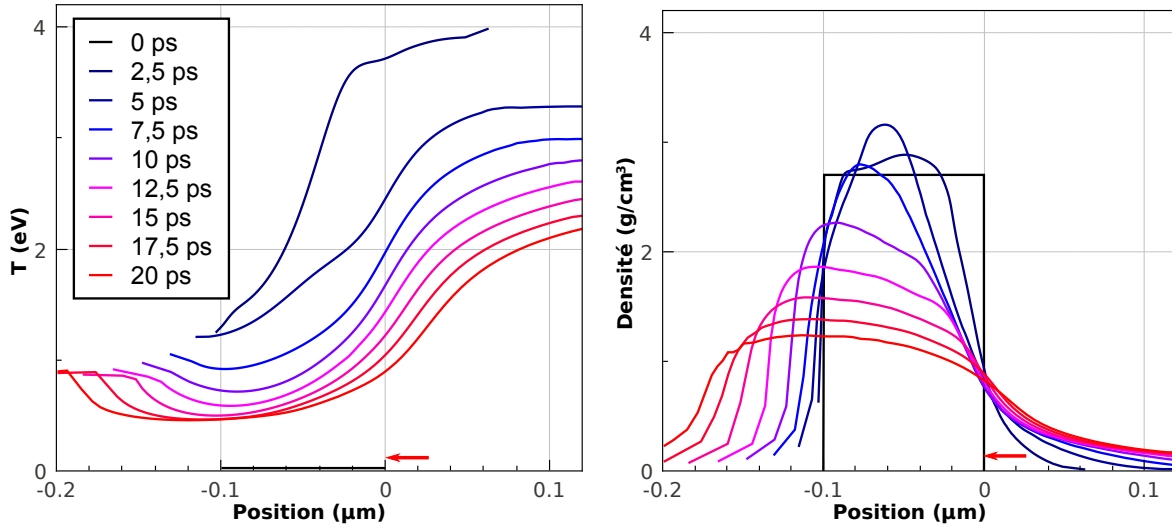


FIGURE 3.12 – Profils spatiaux de la température (*Gauche*) et de la densité (*Droite*) d'un échantillon d'aluminium, excité dans les mêmes conditions que dans la figure 3.11, pris à différents instants après l'impulsion laser, qui a été focalisée à la position indiquée par la flèche rouge. Ces grandeurs ont été calculées avec le code hydrodynamique ESTHER à deux températures.

3.2.3 Interprétation hydrodynamique

Afin de valider l'interprétation des résultats expérimentaux, nous avons utilisé un code hydrodynamique à deux températures, ESTHER [21], pour déterminer l'évolution des grandeurs macroscopiques (pression, températures) de l'échantillon chauffé.

La figure 3.12 présente les profils spatiaux de la température et de la densité dans l'échantillon, à différents instants. L'énergie du laser est déposée dans l'épaisseur de peau. L'épaisseur de l'échantillon étant supérieure à cette dernière, de forts gradients longitudinaux de température sont présents au moment du dépôt énergétique. On remarque qu'ils sont lissés en quelques picosecondes par la conduction thermique.

La figure 3.13 présente l'évolution temporelle des températures électronique T_e et ionique T_i , et de la densité N_i , calculées par le code et moyennées sur l'épaisseur de l'échantillon. Les barres d'erreur représentent les inhomogénéités de ces grandeurs (écart-type suivant le profil spatial longitudinal).

L'énergie laser est d'abord déposée sur les électrons pendant la durée de la pompe : 120 fs. Le transfert d'énergie des électrons au réseau se déroule ensuite, jusqu'à l'équilibration qui est terminée après environ 10 ps. Le haut niveau d'excitation électronique impose à T_i de dépasser la température de fusion (0,08 eV) très rapidement. La transition solide-liquide a ainsi lieu sur une échelle de temps sub-picoseconde.

Comme la phase liquide conserve un ordre à courte portée, les modulations XANES persistent, puis disparaissent avec l'augmentation de T_i . Les simulations indiquent que la température de fusion est atteinte en moins de 400 fs, plus rapidement que la résolution temporelle. Expérimentalement, les modulations XANES ont disparu 2,5 ps après le chauffage, alors que T_i est estimé à $0,65 \pm 0,25$ eV. Ceci est en accord avec les résultats décrits dans le paragraphe 3.1.4, où la disparition des modulations XANES est observée pour des températures autour de 0,5 eV. Au même moment (2,5 ps),

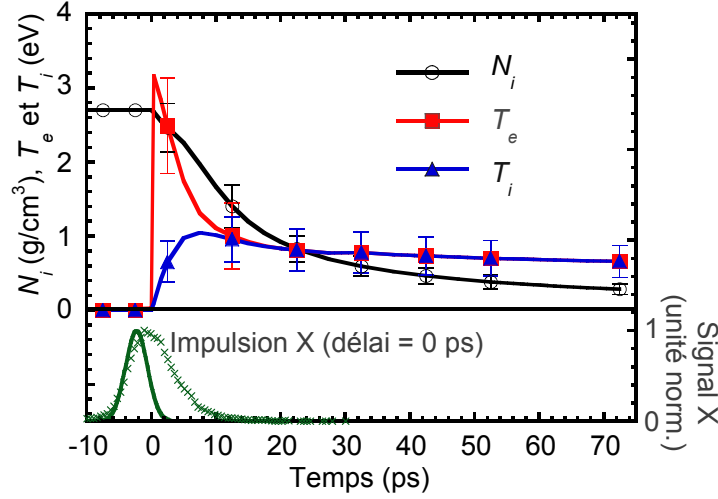


FIGURE 3.13 – Profils temporels de la densité N_i et des températures électronique T_e et ionique T_i d'un échantillon d'aluminium, excité dans les mêmes conditions que dans la figure 3.11. Ces grandeurs ont été calculées avec le code hydrodynamique ESTHER à deux températures.

(Haut) N_i , T_e et T_i en fonction du temps (courbes). Les valeurs calculées aux temps de mesure XANES sont représentées par des symboles (cercles : N_i , carrés T_e , triangles T_i).

(Bas) Profil temporel de la source X (croix), pour un retard de 0 ps entre les deux impulsions, comparé à la réponse temporelle de la caméra à balayage de fente (trait). Après déconvolution, la durée de la source X est de $3,15 \pm 0,25$ ps rms.

T_e est estimée à $2,5 \pm 0,7$ eV, ce qui est en accord avec la valeur de $1,8 \pm 0,5$ eV déduite de l'élargissement expérimental du flanc K d'absorption.

Le calcul reporté sur la figure 3.13 montre que l'expansion a lieu sur la même échelle de temps que l'équilibration électrons-ions. L'échantillon reste en-dessus du point critique liquide-gaz [22], ce qui permet d'éviter toute nucléation. Dans ces conditions, l'augmentation de la distance moyenne entre atomes voisins est directement conduite par la diminution de la densité due à l'expansion hydrodynamique. La transition progressive, observée dans la figure 3.11, entre le flanc K et la raie d'absorption atomique $1s-3p$, commence entre 12,5 et 22,5 ps après le chauffage, c'est à dire quand la densité ionique atteint environ la moitié de la densité solide (environ $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$). A ce délai, la distance moyenne entre les atomes a augmenté d'environ 25 % par rapport au solide. Les spectres d'absorption X sont en bon accord avec les expériences et les simulations ab initio de dynamique moléculaire quantique, réalisées à l'équilibre thermique, et abordées précédemment [4], la transition flanc K/raie $1s-3p$ étant attendue quand la densité passe sous $1,6 \text{ g.cm}^{-3}$. L'accord entre les calculs et les résultats expérimentaux montre que l'échelle de temps à laquelle on observe cette transition est pilotée par l'expansion hydrodynamique, qui dépend du niveau de pression thermique atteint après le chauffage.

3.2.4 Interprétation des spectres XANES

Comme on l'a vu précédemment, la spectroscopie d'absorption X près des seuils permet d'obtenir des informations sur les structures électronique et ionique de la matière, et ce à l'échelle atomique. Il est ainsi possible de suivre les transitions de phase subies par la matière, dans le régime thermodynamique correspondant à la partie basse température de la matière dense et tiède. La figure 3.14 présente un résumé des informations structurelles accessibles à l'aide de ce diagnostic :

Etat solide. Avant l'excitation par le laser, la feuille d'aluminium est à l'état solide. Les électrons de valence sont délocalisés dans la bande de conduction. La température électronique étant relativement faible, on peut considérer que tous les états d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi sont occupés. La probabilité qu'un électron de couche $1s$ absorbe un photon dont l'énergie correspond à la transition vers un de ces états est par conséquent nulle. Les états d'énergie supérieure étant disponibles, il existe une probabilité non nulle pour qu'un électron de la couche $1s$ absorbe un photon d'énergie correspondante. On observe par conséquent un flanc d'absorption raide, il s'agit du flanc K, tabulé à 1,56 keV.

Les ions étant localement structurés en un réseau cubique à faces centrées, les diffusions multiples des photo-électrons sur les ions voisins vont interférer, donnant naissance à des modulations bien marquées, après le flanc.

Etat liquide chaud. Excité par le faisceau laser, l'échantillon va subir une augmentation de sa température électronique. Certains états au-dessous de l'énergie de Fermi peuvent se dépeupler, au profit d'états au dessus. La probabilité d'absorption d'un photon varie alors continument aux alentours du seuil, et le spectre d'absorption présente un flanc moins raide, la pente du flanc étant directement reliée à la pente de la fonction d'occupation de Fermi-Dirac, c'est à dire à la température électronique.

D'un point de vue ionique, l'organisation globale du réseau disparaît dès la fusion, mais un ordre local persiste. Ce dernier diminue lors de l'augmentation de la température ionique. La désorganisation des ions dégrade le contraste des interférences liées aux diffusions multiples des photo-électrons sur les ions voisins. L'amplitude des modulations XANES est alors altérée progressivement, jusqu'à s'annuler au delà d'une certaine température.

Notons que ces deux processus apparaissent progressivement lors de l'augmentation de la température, et qu'il est ainsi possible de suivre son évolution si elle a lieu sur une échelle de temps plus longue que la résolution temporelle (Cf. partie 3.3).

Etat vapeur. Après quelques dizaines de picosecondes, la détente causée par l'augmentation de la pression dans l'échantillon entraîne une augmentation de la distance inter-atomique, qui permet une levée de la dégénérescence électronique. Les électrons sont relocalisés progressivement sur des niveaux atomiques, entraînant une vaporisation de l'aluminium (transition métal-non métal). Le niveau $3p$ étant partiellement inoccupé, la probabilité d'absorption d'un électron, dans la fenêtre spectrale observée, présente un pic vers la transition $1s-3p$, comme on l'observe sur le spectre d'absorption.

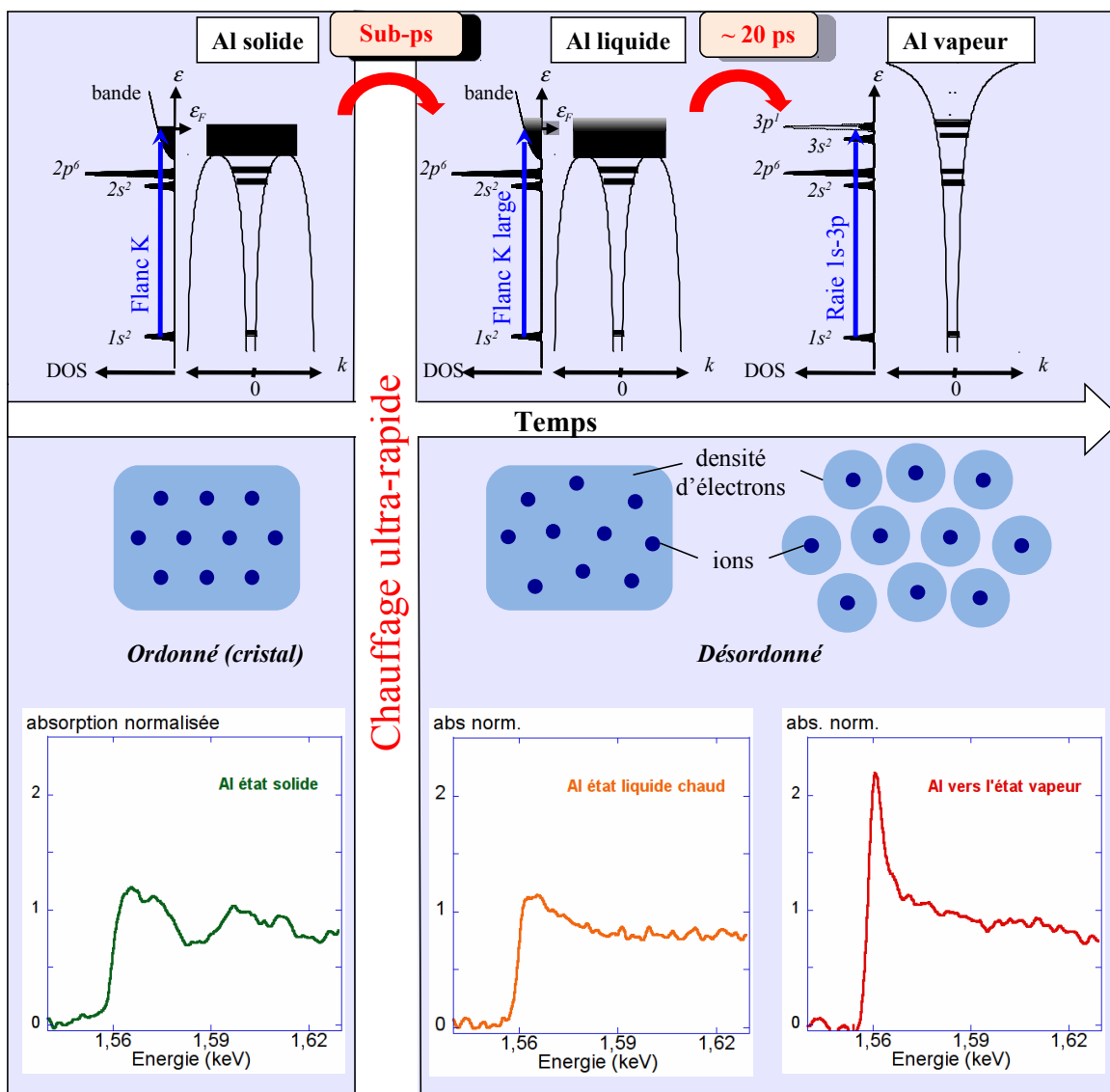


FIGURE 3.14 – Représentation schématique de la transition solide-liquide-vapeur de l'aluminium excité par un laser femtoseconde, à l'échelle atomique.

(Haut) Densité d'état électronique, les états occupés étant représentés en noir. Le potentiel vu par les électrons autour de chaque noyau est représenté à droite de chaque figure. La flèche bleue représente le type de transition possible lors de l'absorption d'un photon X dans la fenêtre spectrale observée.

(Milieu) Représentation simplifiée à deux dimensions des densités ionique et électronique à l'échelle atomique.

(Bas) Spectre d'absorption X correspondant, obtenu expérimentalement. Les spectres correspondants à l'état liquide et « vers l'état vapeur » proviennent de la figure 3.11 respectivement aux temps 12,5 ps et 72,5 ps.

3.2.5 Conclusion

Cette étude présente la première expérience de spectroscopie d'absorption X près des seuils, avec une résolution temporelle picoseconde, réalisée sur un laser « de table ». Elle a démontré la faisabilité d'une telle expérience. De plus, l'étude des spectres permet de suivre la dynamique des changements de phase ultra-rapide (solide-liquide-vapeur) subis par une cible mince d'aluminium chauffée par un laser femtoseconde. A proximité du flanc (~ 10 eV de part et d'autre), il est possible d'obtenir des informations sur la température électronique (pente du flanc) et sur la structure électronique (pic d'absorption $1s-3p$). Les modulations présentes au delà (~ 30 eV) permettent d'obtenir des informations sur l'ordre local des ions, qui est relié à leur température. Ce dernier point autorise l'étude de l'équilibration électrons-ions dans l'échantillon, en suivant l'évolution de la température ionique, ce que nous allons étudier dans la partie suivante.

3.3 Etude de l'équilibration électrons-ions par XANES résolue en temps

Lors du chauffage d'un échantillon d'aluminium par un laser optique femtoseconde, l'énergie est initialement déposée sur les électrons. L'équilibre thermique ainsi rompu est rétabli lors d'un transfert d'énergie vers les ions sur une échelle de temps a priori plus importante (quelques picosecondes attendues).

Comme on l'a vu dans la partie précédente, le spectre XANES de l'aluminium présente des modulations qui sont atténuées par la perte de l'ordre local, lié à l'augmentation de la température des ions. L'observation de la perte progressive des modulations permet de suivre l'augmentation de la température ionique lors de l'équilibration et d'en déduire son échelle de temps. Lors de l'expérience décrite dans la partie précédente, les modulations ont disparu beaucoup plus rapidement que la résolution temporelle. Cela indique que les ions ont dépassé la température limite de disparition des modulations (« saturation »), en un temps plus bref que la résolution temporelle. Afin de pouvoir exploiter ce diagnostic, et de l'utiliser pour suivre l'équilibration électrons-ions, on doit se placer dans un régime tel que l'équilibration se déroule en-dessous de cette température limite, en réduisant la densité d'énergie déposée dans l'échantillon.

Cette partie se propose de décrire une expérience, réalisée sur l'installation laser Eclipse du CELIA, dont le but est d'étudier la dynamique de l'équilibration électrons-ions de l'aluminium. Une feuille mince est chauffée par un laser femtoseconde, à des flux autour du J.cm^{-2} . Le dispositif de spectroscopie d'absorption X près des seuils résolue en temps permet d'étudier la dynamique de la diminution d'ordre local à l'échelle de la picoseconde. Ce processus est interprété comme un signe de l'augmentation de la température des ions lors de l'équilibration ; les résultats expérimentaux sont interprétés à l'aide de simulations basées sur le modèle à deux températures. Une étude hydrodynamique de l'expérience met en avant une baisse de la densité de l'état solide à l'état liquide, dont l'impact est traditionnellement négligé dans les études similaires. Des simulations ab initio de dynamique moléculaire quantique associées à cette étude permettent néanmoins d'établir le XANES comme un diagnostic pertinent de la température ionique dans ce régime [20].

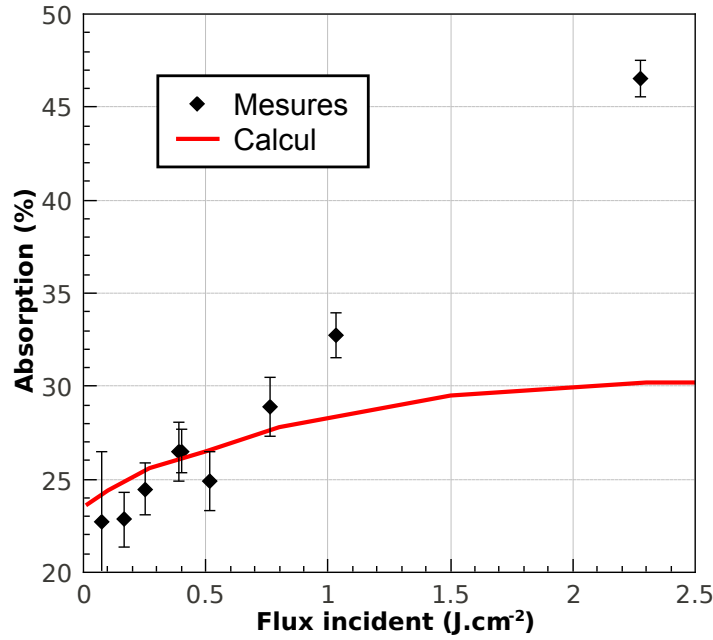


FIGURE 3.15 – Proportion d'énergie absorbée par une feuille d'aluminium en fonction du flux laser incident. Le faisceau est polarisé p , avec un angle d'incidence de 60° par rapport à la normale de la cible.

3.3.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est similaire à celui décrit dans la partie 3.2. Le laser Eclipse du CELIA est divisé en deux : le faisceau pompe chauffe l'échantillon sur une échelle femtoseconde (120 fs à mi-hauteur). Le faisceau sonde produit une source X de durée $3,15 \pm 0,25$ ps rms, autour du flanc K de l'aluminium. Les spectres XANES sont collectés et accumulés sur environ 30 tirs, à l'aide du dispositif à deux spectromètres. Le délai pompe-sonde est modifié afin de suivre l'évolution temporelle du spectre XANES. Un troisième faisceau est utilisé afin de réaliser des mesures d'interférométrie dans le domaine des fréquences, non présentées dans cette thèse.

Afin de suivre la perte d'ordre local, une énergie inférieure à celle de l'expérience précédente doit être déposée dans l'échantillon. Ce paramètre est contrôlé par l'énergie du faisceau pompe : plusieurs flux incidents ont été testés, de $0,27$ à $1,5$ J.cm $^{-2}$. Des mesures de réflectométrie ont été réalisées pour déterminer la quantité d'énergie réellement déposée dans l'échantillon. La figure 3.15 présente l'évolution de la proportion d'énergie absorbée par la cible en fonction du flux incident, mesurée expérimentalement (*symboles*), et comparée aux calculs effectués à l'aide du code ESTHER décrit dans la partie 3.3.5. On observe un bon accord pour les flux relativement bas (≤ 1 J.cm $^{-2}$). L'absorption est alors dominée par les collisions électrons-phonons, bien décrites à l'aide du modèle de Fermi [23]. Ce régime correspond aux expériences décrites dans cette partie, notamment au flux $0,27$ J.cm $^{-2}$ où nous utilisons les calculs réalisés par le code ESTHER. On notera qu'au delà, les calculs n'arrivent pas à reproduire les résultats expérimentaux. Cela est dû au fait que l'absorption via les collisions électrons-électrons n'est alors plus négligeable.

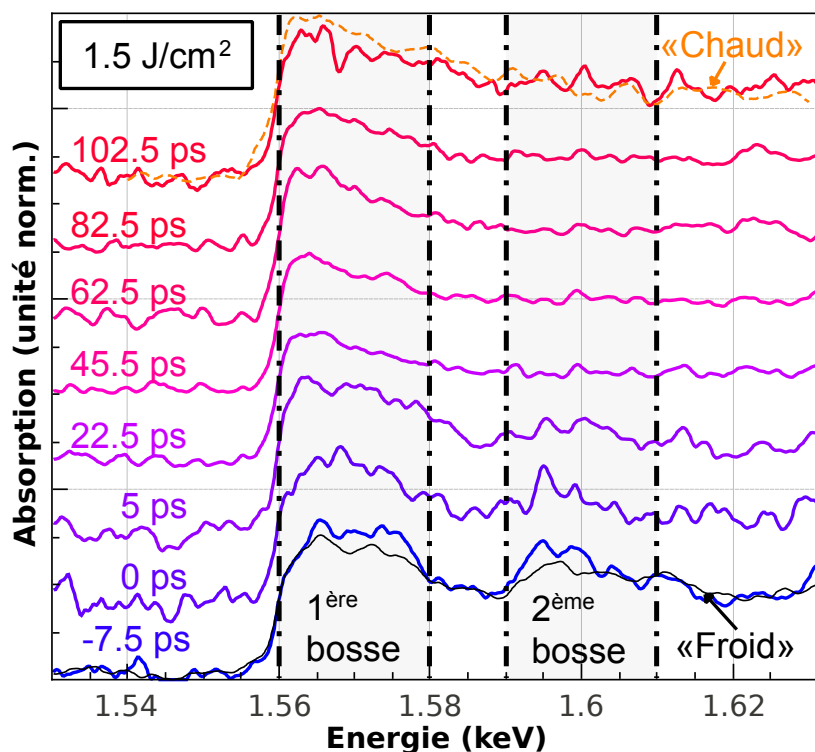


FIGURE 3.16 – Spectres XANES normalisés d’une feuille de 150 nm d’aluminium, irradiée par un faisceau laser de durée 120 fs, et de flux $1,5 \text{ J.cm}^{-2}$. Les spectres sont donnés en fonction du délai entre le faisceau laser de pompe et la sonde X. Un spectre « chaud » (chauffé à un flux de 6 J.cm^{-2} , délai de 12,5 ps : Cf. figure 3.11), dont la température ionique est estimée à 11 000 K par des simulations hydrodynamiques est présenté pour comparaison. Les spectres ont été collectés sur une trentaine de tirs, et on été décalés verticalement pour une meilleure visualisation. Un spectre « froid » de référence, enregistré sur environ 500 tirs, dans les conditions ambiantes de température et de pression, est également présenté, et permet d’évaluer le niveau de bruit.

3.3.2 Spectres expérimentaux à $1,5 \text{ J.cm}^{-2}$

La figure 3.16 présente les spectres expérimentaux, collectés pour différents délais pompe-sonde, avec un flux incident de $1,5 \text{ J.cm}^{-2}$. Le spectre au temps -7,5 ps (avant l’excitation par le faisceau de pompe) présente les caractéristiques attendues pour l’aluminium solide à température ambiante : un flanc raide et les modulations caractéristiques de l’aluminium solide à température ambiante.

On observe que les modulations sont altérées rapidement (modification de la forme de la « première bosse » présente entre 1,56 et 1,58 keV ; atténuation de la « seconde bosse » présente entre 1,59 et 1,61 keV). A partir du temps 22,5 ps, le spectre n’évolue quasiment plus (au bruit près).

Il est intéressant de noter que les modulations présentent un profil similaire aux spectres présentés dans la figure 3.11, à partir du délai 2,5 ps. Cela signifie que l’ordre local mesuré à l’aide de ces modulations est détruit de manière équivalente, et ce même si l’énergie déposée est ici presque un ordre de grandeur plus basse (le flux est réduit d’un facteur 4, et l’absorption est alors plus faible). La température d’équilibration est,

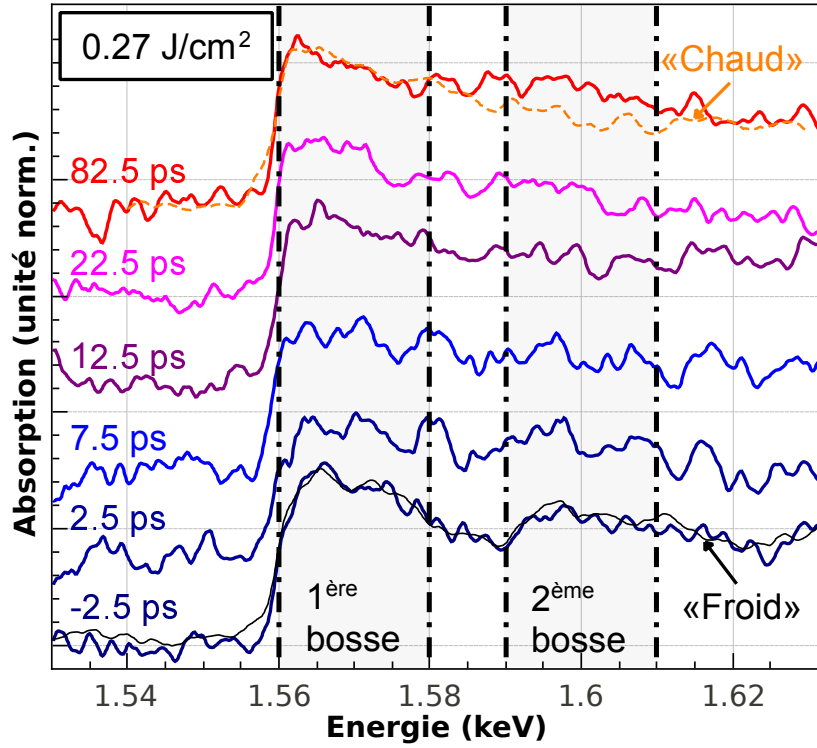


FIGURE 3.17 – Analogue de la figure 3.16, avec un flux du faisceau laser de pompe de $0,27 \text{ J.cm}^{-2}$.

dans les deux cas, supérieure à la température limite au delà de laquelle le XANES n'évolue plus. Le diagnostic est « saturé ».

En revanche, on n'observe pas l'apparition du pic correspondant à la transition $1s-3p$ au niveau du flanc. La matière reste donc très majoritairement au-dessus de la densité correspondante à l'apparition de ce pic (environ la moitié de la densité du solide).

Notons enfin que l'analyse fine de l'amplitude absolue de l'absorption (non présentée ici) a montré que les cibles d'aluminium, correspondant à cette série de mesures, étaient plus épaisses que les 100 nm escomptés (soit $150 \pm 15 \text{ nm}$). En revanche, cette analyse a confirmé une épaisseur voisine de 100 nm pour toutes les autres séries de mesures. Nous avons donc décidé d'écarter cette série de l'étude comparative présentée dans la suite.

3.3.3 Spectres expérimentaux à $0,27 \text{ J.cm}^{-2}$

La figure 3.17 présente les spectres XANES collectés sur une trentaine de tirs avec un flux laser de $0,27 \text{ J.cm}^{-2}$. Comme attendu, le spectre à -2,5 ps (avant excitation) est similaire au spectre « froid » reporté (c'est à dire sans excitation laser et à température ambiante). Ce dernier a été collecté sur 500 tirs pour une meilleure statistique. La comparaison de ces deux spectres permet d'évaluer le niveau de bruit, essentiellement lié à la statistique de comptage des photons sur le détecteur.

Après le chauffage, on observe une modification des modulations XANES, notamment une diminution progressive de la « deuxième bosse » (entre 1,59 et 1,61 keV). Néanmoins, on constate la persistance de cette dernière en comparaison d'un spectre

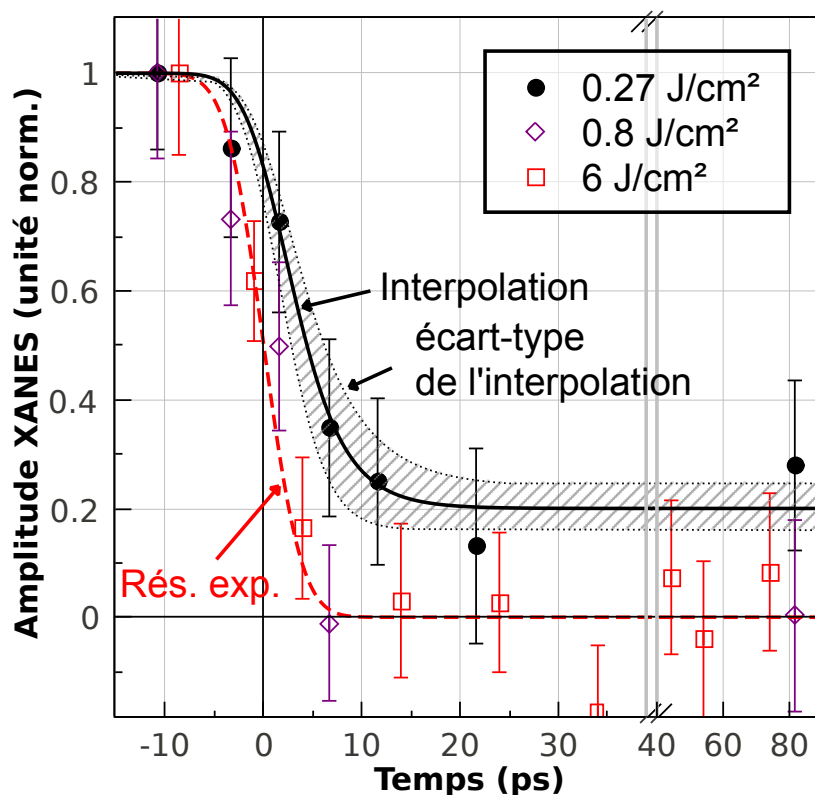


FIGURE 3.18 – Evolution temporelle de l'amplitude de la « deuxième bosse » du spectre XANES de l'aluminium pour différents flux lasers incidents. On notera le changement d'échelle après 40ps. La résolution expérimentale est présentée en pointillés pour comparaison. Les données collectées au flux $0,27 \text{ J.cm}^{-2}$ sont interpolées par un modèle simple permettant d'évaluer le temps caractéristique de diminution de l'ordre local. L'écart-type correspondant à ce modèle est reporté en hachuré.

« chaud », collecté à plus haute température, et ce même aux temps longs (82,5 ps).

La persistance de modulations XANES est très intéressante. L'équilibration se termine à une température où l'ordre local subsiste. Le diagnostic en température ionique du XANES n'est pas saturé. L'expérience permet alors de suivre la dynamique de la température ionique pendant toute l'équilibration.

3.3.4 Quantification de la perte d'ordre local

Afin d'estimer la dynamique de perte de l'ordre local, il est nécessaire de quantifier la modification du spectre XANES. Dans les études EXAFS, il est commun de réaliser une transformée de Fourier du spectre obtenu. En effet, lorsque la matière est ordonnée, les modulations du spectre d'absorption présentent une périodicité liée à la distance inter-atomique vue par le photo-électron (on observe alors les diffusions simples). Cette méthode n'est pas adaptée à notre étude : d'une part la fenêtre spectrale que nous avons pu obtenir expérimentalement est relativement fine, mais surtout le caractère multiple des diffusions du photo-électron, observées dans le cas du XANES implique que la périodicité des spectres est relativement complexe.

Cette question a déjà été soulevée, notamment dans le travail d' A. Mančić *et al.* [5]. Ils ont quantifié l'amplitude du premier pic en mesurant un « contraste » :

$$C = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}, \quad (3.1)$$

I_{max} et I_{min} étant respectivement l'absorption moyennée au voisinage des premiers maximums et minimums locaux. La position de ces derniers est représentée par les zones indiquées sur la figure 3.9.

Dans les spectres présentés ici, on n'observe pas de disparition de premier pic. Son profil prend progressivement une forme triangulaire, mais cette modification n'est pas différentiable du niveau de bruit. De plus, comme on l'a déjà vu dans la partie 3.2, la zone à proximité du flanc est susceptible d'être perturbée par des modifications de densité et/ou de température électronique.

Afin d'évaluer l'évolution de l'ordre local, nous avons par conséquent choisi de quantifier la disparition progressive de la deuxième bosse. Son amplitude est évaluée en mesurant son contraste vis à vis du premier minimum : I_{max} est donné par le niveau d'absorption moyen entre les énergies 1,594 et 1,598 keV ; et I_{min} le niveau d'absorption moyen entre 1,58 et 1,59 eV. Le contraste est ensuite normalisé à 1 pour l'aluminium dans les conditions ambiantes de température et de pression, et à 0 pour la moyenne des spectres pris à 6 J.cm⁻², à partir du délai 12,5 ps (c'est à dire une fois l'équilibration terminée). Afin d'évaluer la pertinence des mesures, nous avons évalué l'influence du niveau de bruit sur la mesure du niveau d'absorption, au maximum ainsi qu'au minimum. On en déduit une barre d'erreur correspondant à l'incertitude sur la mesure du contraste.

Ainsi mesurée, l'évolution de l'amplitude de la deuxième bosse du spectre XANES d'une feuille d'aluminium de 100 nm chauffée par une impulsion laser de 120 fs, est représentée sur la figure 3.18, à différents flux laser. La résolution expérimentale, produit de convolution d'une fonction échelon avec le profil temporel de l'impulsion sonde X, permet d'estimer la réponse expérimentale à une disparition infiniment rapide de l'ordre local.

A haut flux (6 et 0,8 J.cm⁻²), les mesures correspondent à cette réponse expérimentale. Dans cette situation, la perte d'ordre local a lieu sur une échelle de temps faible comparée à la résolution temporelle, et elle est suffisamment importante pour que les modulations XANES aient disparu. Il est impossible dans ces conditions d'évaluer l'échelle de temps caractéristique de l'équilibration, cette dernière ayant en partie lieu au delà de la disparition des modulations (le diagnostic est « saturé »).

A 0,27 J.cm⁻², les modulations persistent aux temps longs. Leur évolution temporelle reflète alors la dynamique de la perte de l'ordre local (le diagnostic n'est plus saturé). Cette dynamique s'éloigne significativement de la résolution temporelle, et permet ainsi d'en déterminer le temps caractéristique.

Le temps caractéristique de l'équilibration a été estimé à l'aide de la procédure suivante :

- On considère pour simplifier que la température ionique évolue suivant une loi exponentielle : $T_i = T_{eq}(1 - \exp(-t/\tau))$, avec T_{eq} , la température atteinte à l'équilibration, et τ le temps caractéristique d'équilibration. Cette loi est une approximation fidèle de l'évolution temporelle de T_i attendue en suivant le modèle à deux températures (Cf. figure 3.19).

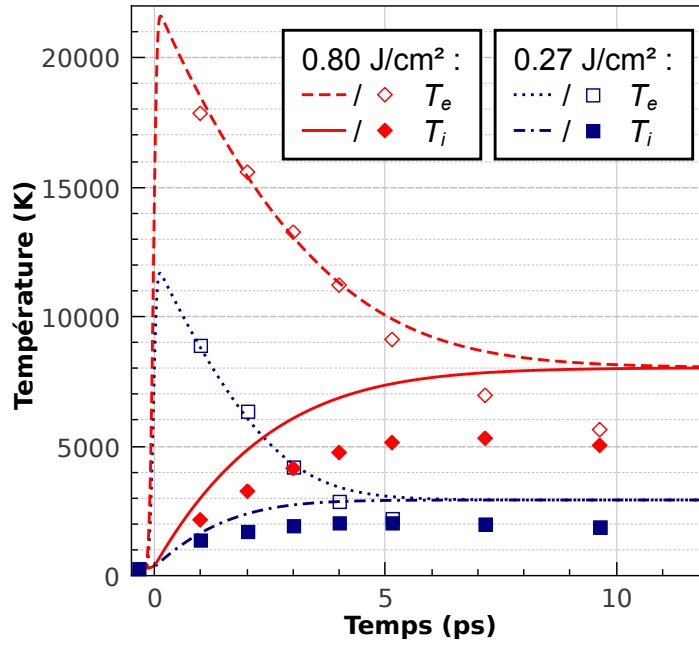


FIGURE 3.19 – Evolution temporelle des températures électronique et ionique d'une feuille de 100 nm d'aluminium chauffée par une impulsion laser de 120 fs.

(Lignes) Calculée avec le modèle adimensionnel à deux températures.

(Symboles) Calculée avec ESTHER, moyennée sur l'épaisseur de la feuille. L'absorption de l'énergie laser utilisée par le modèle adimensionnel provient du calcul réalisé avec ESTHER; elle est proche des valeurs expérimentales, comme le montre la figure 3.15.

- On suppose que l'amplitude de la seconde modulation décroît linéairement avec T_i . Cette hypothèse reste à vérifier, mais semble s'accorder aux résultats présentés dans l'étude d'A. Mančić *et al.* [5].
- La meilleure interpolation est représentée sur la figure 3.18, et l'écart-type est estimé en prenant en compte le niveau de bruit des spectres XANES ainsi que la précision de la synchronisation pompe-sonde, mesurée optiquement par une technique d'ombroscopie.

Le temps caractéristique de la diminution de l'ordre local est estimé à $3,5 \pm 1,4$ ps. Par construction, c'est également le temps caractéristique de l'équilibration thermique entre les électrons et les ions.

3.3.5 Simulation de la dynamique de l'équilibration

Comme nous l'avons vu dans la partie 1.2.2, l'équilibration peut être décrite à l'aide du modèle à deux températures adimensionnel. La figure 3.19 (*traits*) présente l'évolution des températures électronique et ionique dans le cas d'une feuille de 100 nm d'aluminium, chauffée en 120 fs avec la même densité d'énergie que lors du chauffage laser avec les flux lasers indiqués sur la figure. Le chauffage des électrons est très rapide (pendant la durée de l'impulsion laser). Leur température décroît ensuite quasi-exponentiellement jusqu'à la température d'équilibration. Le chauffage des ions est plus progressif. L'évolution de la température ionique est bien décrite par une loi expo-

nentielle du type $T_i = T_{eq}(1 - e^{-t/\tau})$, qui tend vers la température d'équilibration T_{eq} . Le temps caractéristique de l'équilibration augmente avec le flux laser considéré, c'est-à-dire avec la densité d'énergie déposée.

A $0,27 \text{ J.cm}^{-2}$, ce temps caractéristique τ est de 1,35 ps. L'écart entre ce résultat et les données expérimentales est significatif. Il nous incite à questionner certaines des hypothèses de ce modèle.

D'une part, ce dernier est adimensionnel et suppose un chauffage homogène de la cible (conduction infinie). Or l'épaisseur de peau ($\sim 10 \text{ nm}$) de cette dernière est significativement plus fine que l'épaisseur de la feuille d'aluminium (100 nm). Des phénomènes de diffusion non pris en compte ont donc lieu à l'intérieur de la cible. D'autre part, la température dépassant la température de fusion, la matière subit au minimum une détente hydrodynamique de la densité du solide ($2,7 \text{ g.cm}^{-3}$) à celle du liquide ($\sim 2,35 \text{ g.cm}^{-3}$, dépendant de la température).

Afin de prendre en compte ces effets, nous avons réalisé des simulations avec un code hydrodynamique plus complet, incluant le modèle à deux températures, ESTHER [21, 24]. Ce code lagrangien unidimensionnel permet d'étudier l'évolution des grandeurs hydrodynamiques (pression, densité, températures ...) lors de l'interaction d'un faisceau laser avec la matière. Le dépôt d'énergie dans la cible est modélisé en résolvant les équations d'Helmoltz. L'hydrodynamique est décrite en tenant compte de la conductivité thermique [22] et des équations d'état multiphase BLF de l'aluminium [25].

Les résultats des calculs sont présentés sur deux figures. La figure 3.20 présente l'évolution temporelle de la densité et de la température ionique dans la profondeur de la feuille d'aluminium. La figure 3.21 présente l'état de l'aluminium correspondant.

La focalisation du faisceau laser à la position 0 nm élève la température électronique sur la face éclairée. L'équilibration se déroule ensuite avec un temps caractéristique de l'ordre de la picoseconde. Quelques mailles passent à l'état vapeur sur la face éclairée (température supérieure à 3000 K, densité inférieure à 1 g.cm^{-3}). Comme ces mailles ne représentent qu'une part non significative de l'échantillon, nous avons négligé leur influence par la suite.

Simultanément à l'équilibration, l'énergie est quasiment homogénéisée sur toute la profondeur de la cible par conduction thermique en 1,5 ps. En effet, aux temps longs ($> 15 \text{ ps}$), la différence de température entre la face laser et la face arrière est inférieure à 30 %. Il est à noter que ce processus de conduction thermique n'a qu'un effet marginal sur la dynamique de l'équilibration. En effet, cette dernière n'est que peu modifiée si le calcul est effectué en réalisant un dépôt homogène (correspondant à une conduction infinie).

La température ionique dépassant la température de fusion, la matière passe à l'état liquide en moins de 2 ps. Cependant, un temps plus long est nécessaire pour atteindre la densité du liquide ($2,35 \text{ g.cm}^{-3}$ au lieu de $2,7 \text{ g.cm}^{-3}$ pour la phase solide initiale). Juste après le chauffage, la pression atteint des valeurs de l'ordre de 100 kbar à l'intérieur de la feuille. Elle initie une détente (depuis la densité du solide à celle du liquide), qui commence sur les bords de la feuille et se propage pendant les dix premières ps vers l'intérieur de la cible, à la vitesse du son ($\sim 6 \text{ nm.ps}^{-1}$). Par conservation de la quantité de matière, la surface de la feuille subit une expansion vers l'extérieur à la vitesse de $\sim 1 \text{ nm.ps}^{-1}$, ce qui a été confirmé expérimentalement par des mesures d'interférométrie dans le domaine des fréquences [26].

Après une dizaine de picosecondes, la matière est principalement scindée en deux

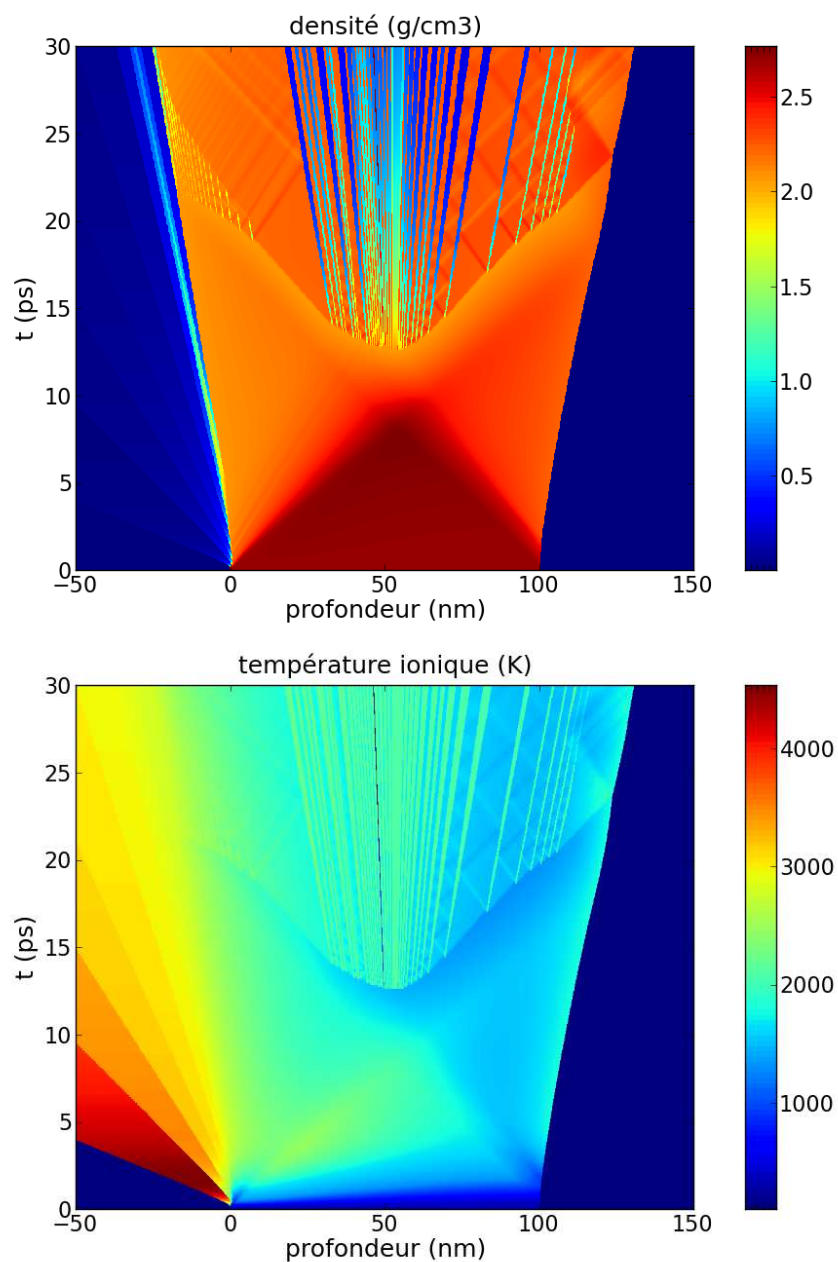


FIGURE 3.20 – Calcul avec le code ESTHER. Evolution de la densité (*haut*) et de la température ionique (*bas*) d'une feuille de 100 nm d'aluminium, chauffée par un laser de 120 fs déposé à la position 0 nm, avec un flux de $0,27 \text{ J.cm}^{-2}$. L'aluminium est réparti en 400 mailles de masse identique, le calcul étant effectué avec un pas de temps de 10 fs dans les 5 premières picosecondes, et 100 fs ensuite.

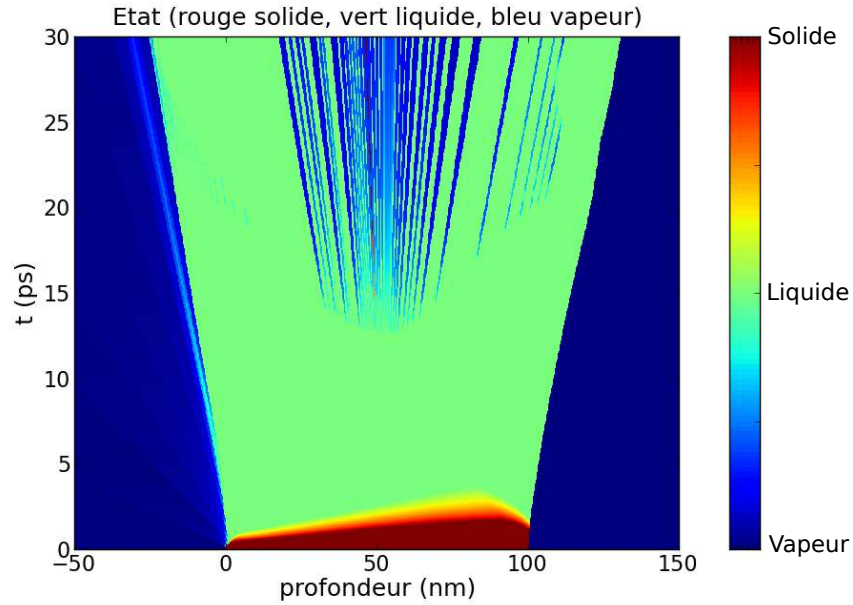


FIGURE 3.21 – Etat de l'aluminium correspondant aux conditions température-densité calculées dans la figure précédente, estimé à partir de l'équation d'état multiphase BLF.

couches de liquide s'éloignant l'une de l'autre (densité $2,35 \text{ g.cm}^{-3}$, température $\sim 2000 \text{ K}$). Une part résiduelle de la matière passe à l'état vapeur entre ces couches. Comme elle ne représente qu'une part peu significative de l'échantillon, nous avons négligé son influence dans la suite.

La mesure du spectre XANES est le résultat d'une intégration sur l'épaisseur de la feuille, pondérée par la densité atomique. Afin de refléter ce phénomène, les températures électronique et ionique, calculées par le code ESTHER, ont été moyennées sur l'épaisseur de la feuille. Les valeurs correspondantes sont reportées sous forme de symboles dans la figure 3.19. En comparaison du modèle adimensionnel, les évolutions temporelles sont très similaires : elles suivent des lois exponentielles jusqu'à la température d'équilibration T_{eq} . Cette dernière est légèrement réduite dans les simulations ESTHER. En effet, une partie de l'énergie absorbée est consommée dans la détente hydrodynamique, ignorée dans le modèle adimensionnel. Le temps d'équilibration τ est très peu affecté, quoiqu'un peu plus court. Pour le cas correspondant au flux incident de $0,27 \text{ J.cm}^{-2}$, on trouve un temps τ de $1,0 \text{ ps}$.

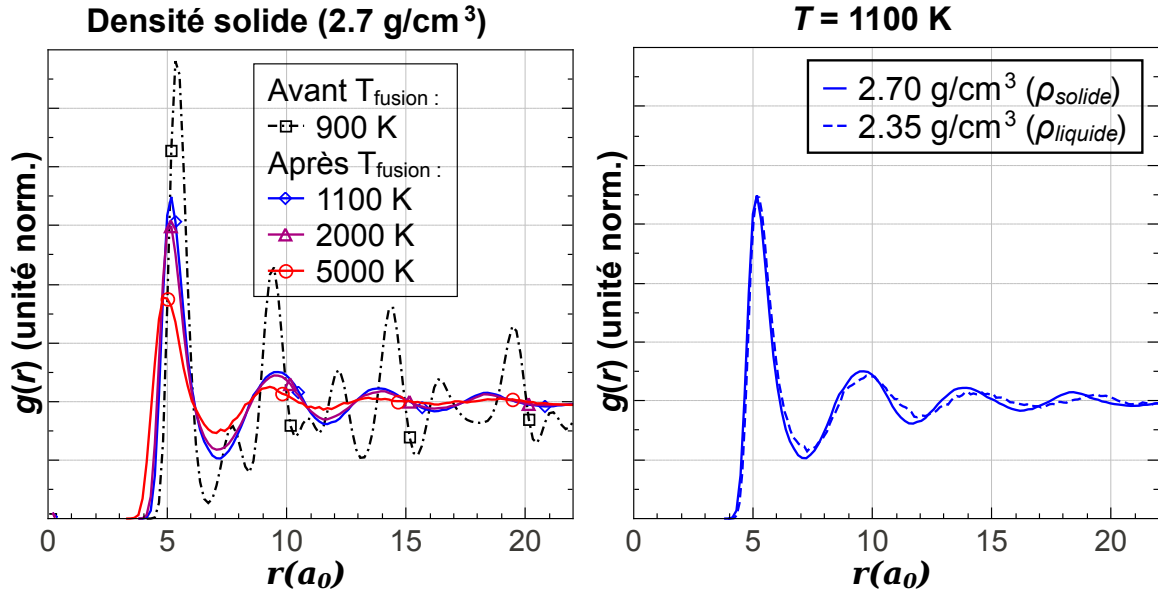


FIGURE 3.22 – Fonction de corrélation $g(r)$ dans différentes conditions hydrodynamiques, issue de calculs de DMQ à l'équilibre thermique. La distance entre les ions est exprimée en unités de rayon de Bohr a_0 . (*Gauche*) Densité solide, différentes températures en-dessous et au delà de la fusion. (*Droite*) Température supérieure à la fusion (1100 K), à la densité du solide et à celle du liquide.

3.3.6 Comparaison avec des simulations de dynamique moléculaire quantique

Les simulations hydrodynamiques réalisées par V. Recoules du CEA ont mis en évidence des processus susceptibles de remettre en cause la pertinence de l'étude des modulations XANES pour déterminer l'évolution de la température ionique à partir de celle de l'ordre local de l'aluminium. En particulier, le lien entre température ionique et amplitude des modulations XANES avait été fait à la densité du solide (Cf. partie 3.1.4). Il est donc nécessaire de vérifier l'impact de la transition, de la densité du solide vers celle du liquide. Afin de résoudre cette ambiguïté, nous nous sommes appuyés sur des simulations de dynamique moléculaire quantique (DMQ) afin de calculer les spectres XANES dans différentes conditions de température et de densité.

La figure 3.22 présente la fonction de corrélation ion-ion $g(r)$ calculée dans différentes conditions hydrodynamiques. Cette grandeur donne la probabilité, pour un ion, de trouver des ions dans son voisinage, en fonction de la distance r . L'évolution de $g(r)$ en fonction de la température à la densité solide, est présentée à gauche. Sous la température de fusion (933 K), on observe des pics bien définis, reflétant l'organisation de la matière attendue dans la phase cristalline. Au-delà de la fusion, l'organisation à longue distance est considérablement atténuée, et seuls persistent les premiers pics, indiquant que l'ordre à courte portée subsiste. Ce dernier diminue ensuite progressivement à mesure que la température augmente. Notons que ces calculs ont été effectués à l'équilibre thermique entre les électrons et les ions (nécessité imposée par la simulation). Cependant, par construction, le $g(r)$ ainsi que les spectres XANES sont les résultats de la distribution spatiale des ions seuls, et de ce fait, ne sont sensibles qu'à la température des ions.

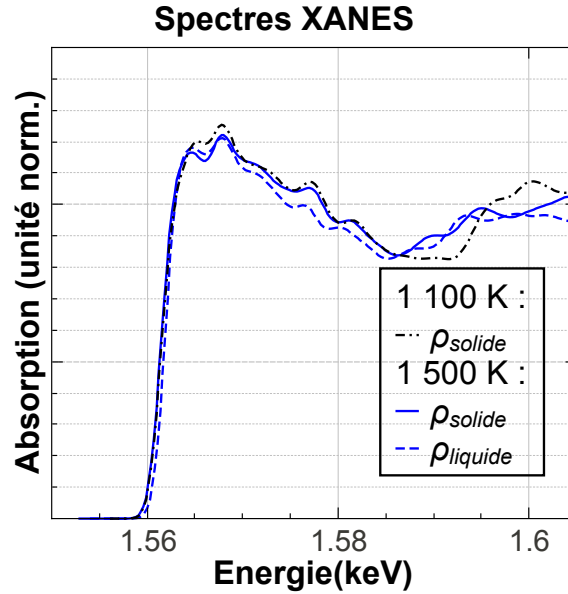


FIGURE 3.23 – Influence comparée de la température et de la densité sur les modulations du spectre XANES, selon des calculs de dynamique moléculaire quantique réalisés à l'équilibre thermique. Les deux spectres calculés à 1500 K sont similaires, indiquant une faible influence de la densité (du solide au liquide) sur l'amplitude des modulations. Ces deux spectres présentent pourtant une modification significative au niveau de la deuxième « bosse » par rapport au spectre calculé à 1100 K.

A droite, deux $g(r)$ sont présentées à la même température (1100 K, au delà de la température de fusion), aux densités du solide et du liquide. Elles sont très similaires. La position des pics lointains est légèrement décalée, mais le premier pic (à $\sim 5 a_0$) reste inchangé. La transition de la densité du solide à celle du liquide laisse par conséquent inchangée la distance inter-atomique, et ne se traduit que par une modification de la compacité : l'ordre local est essentiellement conservé.

La figure 3.23 présente les spectres XANES calculés dans différentes conditions hydrodynamiques¹. A la densité solide, on observe une variation significative du contraste de la seconde « bosse », entre 1 100 et 1 500 K. Comme prévu par le comportement de la $g(r)$, la transition de la densité du solide à celle du liquide n'entraîne aucune modification significative, puisque l'ordre local est peu modifié. Les mêmes conclusions ont été observées dans des calculs de XANES par différences finies (non modification de l'amplitude des modulations lors de la transition de la densité du solide à celle du liquide, et dépendance de ces modulations à l'ordre local qui décroît avec la température) [11].

L'étude des modulations XANES permet par conséquent de déterminer l'évolution de la température ionique, indépendamment de la transition progressive depuis la densité du solide vers celle du liquide, et se révèle être un diagnostic pertinent dans les conditions hydrodynamiques de cette étude.

1. En raison de la complexité et de la durée des calculs de DMQ, nous ne pouvons présenter que des données issues de calculs réalisés antérieurement. Les spectres et les $g(r)$ présentés ici ont par conséquent été calculés dans des conditions hydrodynamiques légèrement différentes de celles de l'expérience, sans influence sur les conclusions présentées.

3.3.7 Discussion

On notera que la mesure du temps d'équilibration à partir des données expérimentales est sensiblement supérieure à celle calculée à l'aide du modèle à deux températures, avec (1,0 ps) ou sans hydrodynamique (1,35 ps). Un tel écart pourrait être relativisé en considérant que l'hypothèse d'une décroissance linéaire de l'amplitude des modulations avec la température est trop forte. Pour le comprendre, il faut s'interroger sur la validité des coefficients utilisés dans le modèle à deux températures, et sur leur évolution en fonction de la température.

La capacité thermique ionique est un résultat direct des équations d'état multiphase BLF utilisées dans le modèle. Elles ont été testées et validées dans un large domaine de température et de densité, incluant celles qui nous concernent. La capacité thermique électronique C_e , est décrite à partir de la densité d'états électronique du solide [27]. Cela dit, des calculs [5] ont déjà indiqué que cette dernière reste proche d'un gaz d'électrons de Fermi dans les conditions de température présentes ici. De plus, C_e est calculé en prenant compte de la dépendance en température de la fonction de Fermi-Dirac. En revanche, le paramètre de couplage électrons-ions γ est estimé à partir de la densité d'états d'électrons et de phonons de la phase solide. Le réseau ionique étant fortement modifié lors de la fusion, ce paramètre peut se révéler incorrect au delà. Il faudrait considérer des modèles de plasmas denses plus complexes pour estimer plus finement le couplage électron-ion ou la fréquence de collisions électrons-ions (Cf. [28] et les références citées à l'intérieur). Un article expérimental, reportant des mesures optiques résolues en temps sur une feuille d'or arrive à la même conclusion [29]. Une valeur plus faible de γ devrait alors être considérée, expliquant que l'équilibration soit plus lente qu'observée expérimentalement.

En plus des résultats présentés ici, nous avons enregistré deux autres séries de spectres XANES :

- à $0,5 \text{ J.cm}^{-2}$, le comportement est similaire à celui observé à $0,27 \text{ J.cm}^{-2}$: les modulations sont atténuées sur une échelle de quelques picosecondes, mais elles persistent au temps longs. La température d'équilibration reste par conséquent inférieure à la température de « saturation » du XANES.
- à $0,8 \text{ J.cm}^{-2}$, le comportement est similaire à celui observé à $1,5 \text{ J.cm}^{-2}$: les modulations disparaissent de manière quasi-instantanée (par rapport à la résolution expérimentale), et ne persistent pas aux temps longs. La température d'équilibration est par conséquent supérieure à celle de saturation du XANES.

Il est alors possible d'estimer des bornes supérieure et inférieure de la température de saturation du XANES de l'aluminium, entre les températures d'équilibration obtenues à ces deux flux. Le calcul à partir du modèle adimensionnel donne des températures d'équilibration de 5 000 et 8 000 K respectivement. A partir du code hydrodynamique ESTHER, les températures d'équilibration sont de 3 000 et 5 000 K respectivement. Ces données sont en assez bon accord avec les données issues de l'étude d'A. Mančić *et al.* [5], où les structures XANES disparaissent autour de 5 000 K (avec une faible précision). Les mesures présentées ici permettent d'avoir une meilleure précision sur ce point.

3.3.8 Conclusion

Nous avons présenté dans cette partie les spectres d'absorption X près du flanc K d'une feuille d'aluminium chauffée par un laser femtoseconde, entre les seuils d'ablation et de vaporisation. Ces spectres révèlent la dynamique de la désorganisation de l'ordre à courte portée, sur une échelle picoseconde. A $0,27 \text{ J.cm}^{-2}$, cette dernière se déroule sur un temps caractéristique de $3,5 \pm 1,4 \text{ ps}$. Ce temps est similaire à des mesures de diffraction électronique [1], et comparable, bien que légèrement supérieur, à celui caractéristique de l'équilibration électrons-ions déduit à partir d'un modèle à deux températures (1,0 ps).

Des simulations hydrodynamiques mettent en valeur une dynamique complexe dans la feuille chauffée, notamment une transition progressive de la densité du solide à celle du liquide qui a lieu en une dizaine de picosecondes. Des calculs de dynamique moléculaire quantique indiquent que l'ordre local est préservé lors de cette transition. Le XANES reste par conséquent un diagnostic pertinent de la température ionique, même au delà de la fusion, jusqu'à une température entre 3 000 et 5 000 K, au delà de laquelle l'ordre local devient trop faible pour que des modulations XANES soient visibles dans le spectre d'absorption X.

Les résultats enregistrés avec un flux de $0,27 \text{ J.cm}^{-2}$ remettent en question les paramètres physiques habituellement acceptés et utilisés pour simuler la physique hors équilibre, notamment le paramètre de couplage qui gouverne le transfert d'énergie entre les électrons et les ions.

Bibliographie

- [1] B. J. Siwick, J. R. Dwyer, R. E. Jordan, and R. J. D. Miller. An atomic-level view of melting using femtosecond electron diffraction. *Science*, 302(5649) :1382–1385, November 2003. WOS :000186683500048.
- [2] M. Kandyla, T. Shih, and E. Mazur. Femtosecond dynamics of the laser-induced solid-to-liquid phase transition in aluminum. *Physical Review B*, 75(21) :214107, June 2007.
- [3] O. Peyrusse. Theoretical calculations of K-edge absorption spectra in warm dense Al. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(19) :195211, May 2008.
- [4] V. Recoules and S. Mazevet. Temperature and density dependence of XANES spectra in warm dense aluminum plasmas. *Physical Review B*, 80(6) :064110, August 2009.
- [5] A. Mančić, A. Lévy, M. Harmand, M. Nakatsutsumi, P. Antici, P. Audebert, P. Combis, S. Fourmaux, S. Mazevet, O. Peyrusse, V. Recoules, P. Renaudin, J. Robiche, F. Dorchies, and J. Fuchs. Picosecond short-range disordering in isochorically heated aluminum at solid density. *Physical Review Letters*, 104(3) :035002, January 2010.
- [6] A. Benuzzi-Mounaix, F. Dorchies, V. Recoules, F. Festa, O. Peyrusse, A. Levy, A. Ravasio, T. Hall, M. Koenig, N. Amadou, E. Brambrink, and S. Mazevet. Electronic structure investigation of highly compressed aluminum with k edge absorption spectroscopy. *Physical Review Letters*, 107(16) :165006, October 2011.
- [7] A. Lévy, F. Dorchies, A. Benuzzi-Mounaix, A. Ravasio, F. Festa, V. Recoules, O. Peyrusse, N. Amadou, E. Brambrink, T. Hall, M. Koenig, and S. Mazevet. X-ray diagnosis of the pressure induced mott nonmetal-metal transition. *Physical Review Letters*, 108(5) :055002, January 2012.
- [8] B. Rethfeld, A. Kaiser, M. Vicanek, and G. Simon. Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in metals under femtosecond laser irradiation. *Physical Review B*, 65(21) :214303, May 2002.
- [9] C. Guo, G. Rodriguez, A. Lobad, and A. J. Taylor. Structural phase transition of aluminum induced by electronic excitation. *Physical Review Letters*, 84(19) :4493–4496, May 2000.
- [10] Pier Luigi Silvestrelli. No evidence of a metal-insulator transition in dense hot aluminum : A first-principles study. *Physical Review B*, 60(24) :16382–16388, December 1999.
- [11] O. Peyrusse. Real-space finite-difference calculations of XANES spectra along the aluminum hugoniot from molecular dynamics simulations. *High Energy Density Physics*, 6(4) :357–364, December 2010. WOS :000286126800001.
- [12] F. Dorchies, M. Harmand, D. Descamps, C. Fourment, S. Hulin, S. Petit, O. Peyrusse, and J. J. Santos. High-power 1 kHz laser-plasma X-ray source for ultrafast X-ray absorption near-edge spectroscopy in the keV range. *Applied Physics Letters*, 93(12) :121113, September 2008.
- [13] M. Harmand, F. Dorchies, O. Peyrusse, D. Descamps, C. Fourment, S. Hulin, S. Petit, and J. J. Santos. Broad M-band multi-keV X-ray emission from plasmas

- created by short laser pulses. *Physics of Plasmas*, 16(6) :063301–063301–6, June 2009.
- [14] A. Levy, F. Dorchies, C. Fourment, M. Harmand, S. Hulin, J. J. Santos, D. Descamps, S. Petit, and R. Bouillaud. Double conical crystal X-ray spectrometer for high resolution ultrafast X-ray absorption near-edge spectroscopy of Al K-edge. *Review of Scientific Instruments*, 81(6) :063107–063107–5, June 2010.
 - [15] S. Mazevet and G. Zérah. Ab initio simulations of the K-edge shift along the aluminum hugoniot. *Physical Review Letters*, 101(15) :155001, October 2008.
 - [16] S. Mazevet, M. Torrent, V. Recoules, and F. Jollet. Calculations of the transport properties within the PAW formalism. *High Energy Density Physics*, 6(1) :84–88, January 2010. WOS :000282614500012.
 - [17] O. Peyrusse. The use of B-splines for calculating the electronic properties of atoms in plasmas. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 99(1-3) : 469–481, June 2006. WOS :000235111300040.
 - [18] O. Peyrusse, S. Mazevet, V. Recoules, F. Dorchies, M. Harmand, A. Levy, J. Fuchs, A. Mancic, M. Nakatsutsumi, P. Renaudin, and P. Audebert. K-edge absorption spectra in warm dense matter. *AIP Conference Proceedings*, 1161(1) :200–206, September 2009.
 - [19] F. Dorchies, A. Lévy, C. Goyon, P. Combis, D. Descamps, C. Fourment, M. Harmand, S. Hulin, P. M. Leguay, S. Petit, O. Peyrusse, and J. J. Santos. Unraveling the solid-liquid-vapor phase transition dynamics at the atomic level with ultrafast X-ray absorption near-edge spectroscopy. *Physical Review Letters*, 107(24) :245006, December 2011.
 - [20] P.M. Leguay, B. Chimier, P. Combis, F. Deneuville, D. Descamps, C. Fourment, C. Goyon, M. Harmand, S. Hulin, A. Lévy, S. Petit, O. Peyrusse, P. Renaudin, J.J. Santos, and F. Dorchies. Dynamique ultra-rapide de la transition de phase solide-liquide-vapeur par spectroscopie XANES résolue en temps. page 01005. EDP Sciences, April 2013.
 - [21] J. P. Colombier, P. Combis, F. Bonneau, R. Le Harzic, and E. Audouard. Hydrodynamic simulations of metal ablation by femtosecond laser irradiation. *Physical Review B*, 71(16) :165406, April 2005.
 - [22] B. Chimier, V. T. Tikhonchuk, and L. Hallo. Heating model for metals irradiated by a subpicosecond laser pulse. *Physical Review B*, 75(19) :195124, May 2007.
 - [23] K. Eidmann, J. Meyer-ter Vehn, T. Schlegel, and S. Hüller. Hydrodynamic simulation of subpicosecond laser interaction with solid-density matter. *Physical Review E*, 62(1) :1202–1214, July 2000.
 - [24] Jean-Philippe Colombier. *Théorie et simulation de l'interaction des impulsions laser ultracourtes à flux modéré avec un solide métallique*. PhD thesis, 2005.
 - [25] I.N. Lomonosov, A.V. Bushman, and V.E. Fortov. Equations of state for metals at high energy densities. widerange multi-phase equation of state of metals. *High Pressure Science and Technology*, 1993.
 - [26] F. Deneuville, B. Chimier, D. Descamps, F. Dorchies, S. Hulin, S. Petit, O. Peyrusse, J. J. Santos, and C. Fourment. Sub-picosecond and nanometer scale dynamics of aluminum target surface heated by ultrashort laser pulse. *Applied Physics Letters*, 102(19) :194104, May 2013.

- [27] Zhibin Lin, Leonid V. Zhigilei, and Vittorio Celli. Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium. *Physical Review B*, 77(7) :075133, February 2008.
- [28] J. Vorberger and D. O. Gericke. Theory of electron-ion energy transfer applied to laser ablation. *AIP Conference Proceedings*, 1464(1) :572, July 2012.
- [29] Z. Chen, B. Holst, S. E. Kirkwood, V. Sametoglu, M. Reid, Y. Y. Tsui, V. Recoules, and A. Ng. Evolution of ac conductivity in nonequilibrium warm dense gold. *Physical Review Letters*, 110(13) :135001, March 2013.

Chapitre 4

Développements de la spectroscopie d'absorption X résolue en temps pour l'étude de la matière dense et tiède

Sommaire

4.1	Dissociation de la silice dans les conditions des manteaux planétaires	96
4.1.1	Dispositif expérimental	98
4.1.2	Conditions hydrodynamiques	99
4.1.3	Détermination des spectres XANES	102
4.1.4	Spectres expérimentaux	107
4.2	Spectroscopie XANES avec une source bêtatron	110
4.2.1	Le rayonnement bêtatron	110
4.2.2	Transitions de phase du carbone	111
4.2.3	Dispositif expérimental	112
4.2.4	Résultats	113
4.3	Spectroscopie XANES avec un laser X à électrons libres .	116
4.3.1	Le laser X à électrons libres (XFEL)	116
4.3.2	Motivations de l'expérience	117
4.3.3	Dispositif expérimental	118
4.3.4	Détermination des spectres	119
4.3.5	Résultats préliminaires	123
	Bibliographie	126

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la spectroscopie d'absorption X près des seuils est un diagnostic puissant, permettant de déterminer la structure électronique et ionique des matériaux à l'échelle atomique. Dans le cas de l'aluminium, nous avons ainsi été capables d'obtenir des informations sur les températures électronique et ionique. Bien que l'aluminium soit un élément particulièrement simple, la qualité des données obtenues permet d'envisager l'exploitation de ce diagnostic pour d'autres matériaux.

Dans ce chapitre, nous présenterons plusieurs expériences réalisées pendant cette thèse, exploitant la spectroscopie d'absorption X près des seuils résolue en temps pour déterminer les propriétés structurales de différents matériaux dans le régime dense et tiède. La première partie présentera une étude de la dissociation de la silice (SiO_2) dans des conditions de température et de densité correspondant aux manteaux planétaires, le XANES étant envisagé pour obtenir des informations sur la liaison Si-O.

Le dispositif expérimental que nous avons présenté dans le chapitre 3 présentait une résolution picoseconde (10^{-12} s), ce qui nous a permis de suivre les transitions de phase ainsi que l'équilibration électrons-ions de l'aluminium chauffé par un laser femtoseconde (10^{-15} s). Cependant, comme nous l'avons déjà mentionné, cette résolution est tout juste suffisante pour étudier les phénomènes transitoires.

La résolution temporelle d'une expérience de XANES étant limitée par la durée de la source, il est possible de l'améliorer. Ainsi, nous avons réalisé des expériences avec d'autres sources de rayonnement X, parmi les plus brèves actuellement disponibles (de l'ordre de la femtoseconde). Dans la deuxième et la troisième partie, nous présentons des expériences réalisées respectivement avec une source X bêtatron, et avec un laser X à électrons libres. Ces expériences ont mis en évidence la possibilité de réaliser des expériences de spectroscopie XANES avec une résolution temporelle sub-picoseconde.

4.1 Dissociation de la silice dans les conditions des manteaux planétaires

Cette étude se place dans le contexte de l'étude des manteaux planétaires : la silice constitue en effet une grande partie de la croûte terrestre (elle est présente dans de nombreux minéraux : quartz, micas, feldspaths...). La taille de la Terre est trop réduite pour que les conditions de pression, rencontrées par la silice dans le manteau, entraînent sa dissociation. Mais la silice a historiquement rencontré des conditions de plus grande pression lors de la différenciation de la Terre en plusieurs couches, ce qui a pu influencer la proportion relative de silice dans le manteau et dans le cœur. Dans d'autres planètes telluriques, la pression peut être supérieure, entraînant la métallisation de la silice et modifiant ainsi fortement les propriétés macroscopiques du manteau planétaire.

Le but de cette expérience est de mettre en évidence la possible dissociation de la silice (SiO_2), au delà de 1 Mbar. Des calculs *ab initio* ont montré la perte progressive des liaisons moléculaires lorsque la pression augmente le long de l'Hugoniot (lors d'une compression par choc créé par laser). Cependant, aucune étude n'a pu être effectuée à l'échelle microscopique.

Lors de l'augmentation de la pression, des changements importants ont toutefois été observés dans le comportement macroscopique de la silice. Citons par exemple le maximum de compressibilité avant l'ionisation, ou l'augmentation de la réflectivité mise en évidence dans la figure 4.1 (*Droite*) [1, 2]. Une corrélation est attendue entre

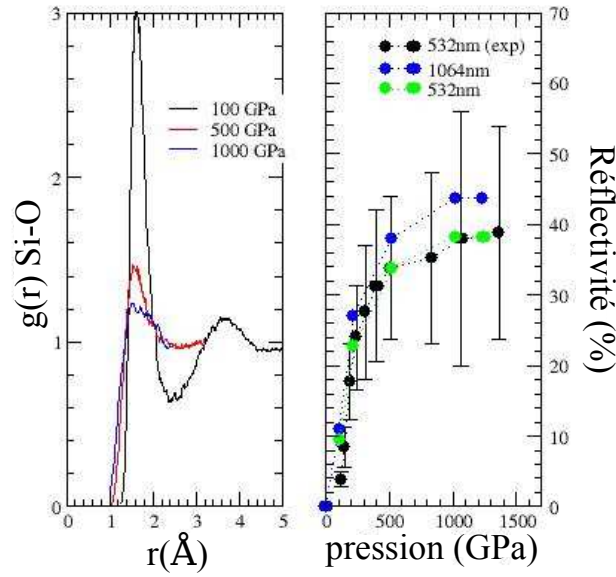


FIGURE 4.1 – (*Gauche*) Variation de la fonction de corrélation Si-O le long de l'Hugoniot, calculée à l'aide de simulations ab initio.

(*Droite*) Evolution de la réflectivité de la silice en fonction de la pression, le long de l'Hugoniot, pour différentes longueurs d'onde. La réflectivité augmente fortement à partir d'environ 100 GPa, traduisant la métallisation de la silice à haute pression. Elle cesse de croître aux alentours de 500 GPa, et reste quasiment constante jusqu'à 1500 GPa.

Cette figure est issue de la référence [1].

la métallisation (à l'échelle macroscopique) et la dissociation de la silice (à l'échelle microscopique), mais des expériences permettant la détermination de la structure sont nécessaires pour établir le lien et mieux comprendre la physique en jeu. La spectroscopie d'absorption X près des seuils, qui sonde l'ordre local des ions, est a priori adaptée à cette étude.

D'un point de vue expérimental, les pressions supérieures à quelques Mbar ne peuvent être atteintes avec les méthodes de compressions statiques. Il est donc nécessaire d'utiliser des méthodes dynamiques, utilisant par exemple des machines à air comprimé (« gas gun »), des machines à striction axiale (Z-pinch), ou encore les chocs produits par laser [3, 4, 5]. Dans cette partie, nous décrivons une expérience d'investigation structurale de la dissociation de la silice soumise à des hautes pressions à l'aide d'une compression par choc laser [6]. Un dispositif détermine les spectres d'absorption aux alentours du flanc K du silicium.

Cette étude a été réalisée lors de deux campagnes expérimentales, sur l'installation Titan du LLNL (basé à Livermore, Californie, Etats-Unis), et sur l'installation LULI 2000 (Ecole polytechnique à Palaiseau, France). Elle a fait l'objet d'une collaboration avec des collègues du LULI (A. Benuzzi-Mounaix, A. Denoeud, A. Ravasio, et M. Koenig), F. Guyot de l'UPMC, S. Le Pape du LLNL, S. Mazevet du LUTH et V. Recoules du CEA.

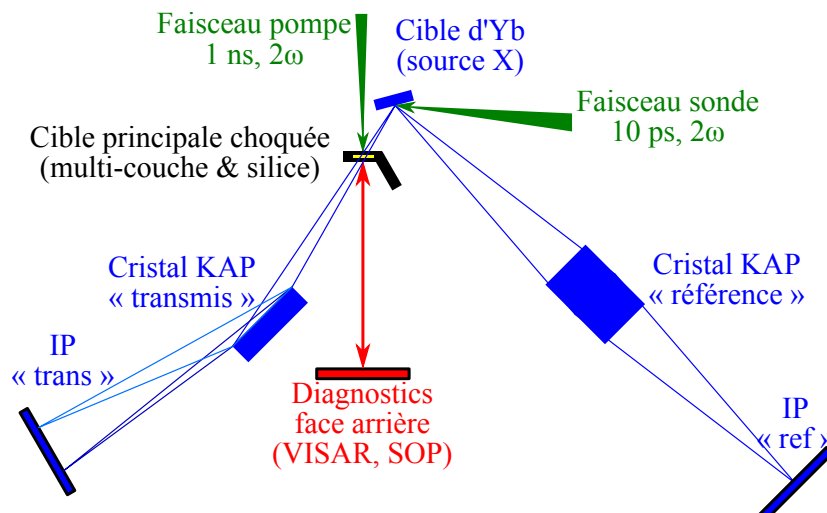


FIGURE 4.2 – Représentation schématique du dispositif expérimental (vue de haut). Les faisceaux laser sont représentés en vert, le dispositif de la spectroscopie XANES en bleu et les diagnostics des conditions hydrodynamiques en rouge. Sur le spectromètre « trans », les X sont dispersés spectralement dans la direction horizontale, la direction verticale correspond à la dimension spatiale. Les directions sont échangées pour le spectromètre « ref » afin de pouvoir discriminer spatialement l'émission propre de la cible principale.

4.1.1 Dispositif expérimental

Le but de l'expérience est de déterminer le lien entre la perte de structure à l'échelle atomique, et la métallisation du SiO_2 . Or les conditions hydrodynamiques des chocs laser peuvent présenter une variabilité tir à tir, en raison notamment des variations d'énergie de la chaîne laser (selon l'installation). Il est par conséquent nécessaire d'obtenir, au moment du choc, et pour chacun des tirs, le spectre XANES, la réflectivité optique, et des informations contraignant les conditions hydrodynamiques.

Le dispositif expérimental est résumé dans la figure 4.2. Le choc est réalisé à l'aide d'un faisceau laser optique infrarouge (faisceau de « pompe ») de plusieurs centaines de Joules (l'énergie est ajustée en fonction des conditions du choc que l'on souhaite obtenir). La fréquence du laser est doublée afin d'améliorer son absorption, et d'éviter la génération d'électrons chauds qui pourraient conduire à un préchauffage de la couche de SiO_2 avant l'arrivée du choc. La durée du faisceau pompe (0,5 ns) est un compromis : suffisamment courte pour limiter l'émission X due au plasma de couronne, et suffisamment longue pour entretenir un choc suffisant dans la cible.

Le faisceau laser de « pompe » est focalisé sur la cible principale, représentée dans la figure 4.3. La face du côté du laser est couverte d'une couche de $1\ \mu\text{m}$ de carbone, suivie de $4,8\ \mu\text{m}$ de plastique. L'ablation de ces couches produit, par conservation de la quantité de mouvement, une onde de choc qui se propage dans une couche de $5,5\ \mu\text{m}$ de diamant, puis dans une couche de $2,2\ \mu\text{m}$ de silice, et enfin dans une dernière couche de plastique en face arrière. Les couches placées juste devant et derrière la silice permettent de confiner une forte pression dans la silice pendant une centaine de picosecondes. Toutes les couches entourant la silice étant composées de carbone et d'hydrogène, elles présentent une absorption à la fois faible et ne présentant aucune structure, dans la gamme spectrale du flanc K du Si (« spectre plat »).

Le spectre XANES est obtenu avec un dispositif similaire à celui décrit dans la partie 2. Un deuxième faisceau laser (faisceau « sonde ») de 10 à 100 Joules, et de quelques picosecondes, est focalisé sur une cible d'ytterbium (Yb). La plasma d'ytterbium émet un rayonnement isotrope (émission de bande M) dans la fenêtre spectrale autour du flanc K du silicium, soit 1,84 keV. Le spectre d'absorption est obtenu en comparant les spectres collectés par deux spectromètres constitués chacun d'un cristal de KAP tronconique. Le spectromètre de référence (« ref ») collecte directement l'émission de la cible d'Yb. Le spectromètre de transmission (« trans ») collecte le rayonnement X transmis à travers la cible principale. Le spectre XANES de la cible peut ainsi être déterminé, en s'affranchissant des variations tir à tir de la source X [7]. Un tir de référence est réalisé en début d'expérience, sans cible, de façon à s'affranchir des défauts de réflectivité systématiques des cristaux de KAP.

Lors de ces expériences, l'énergie du faisceau sonde est bien supérieure à celle disponible sur l'installation Eclipse du CELIA. La source X émet par conséquent un nombre de photons bien plus élevé que dans les expériences décrites dans le chapitre 3. Il est alors possibles d'obtenir un bon rapport signal sur bruit en un seul tir. Le fonctionnement mono-tir des installations laser limite la fréquence de l'expérience à environ un tir par heure. Pour détecter les spectres, nous avons préféré utiliser des écrans radio-luminescents à mémoire (aussi nommés IP pour « image plate » en anglais) à une caméra X sous vide. Ce type de détecteur présente en effet une plus grande surface de détection qu'une caméra X sous vide, et est adapté au mode mono-tir, puisque il est nécessaire d'ouvrir l'enceinte d'interaction entre chaque tir, afin de changer la cible qui est détruite.

Lorsqu'un rayon X traverse un tel écran, il produit des paires électrons-trous, qui sont piégés dans des sites méta-stables (PSL). La lecture des IP se déroule dans un scanner équipé d'un laser balayant la surface de l'écran. Les électrons quittent alors leurs pièges en libérant un signal lumineux, dont la détection permet de déterminer la densité des PSL occupés. Cette dernière étant proportionnelle à l'énergie déposée, le spectre peut être déterminé de manière quantitative et absolue.

En face arrière, un diagnostic d'interférométrie d'un faisceau sonde en réflexion (VISAR) est relié à une caméra streak présentant une résolution picoseconde, ce qui permet de déterminer la vitesse du choc ainsi que l'évolution de la réflectivité des différentes couches. Un diagnostic de pyrométrie (SOP) permet d'obtenir la température moyenne de l'échantillon au cours du temps.

4.1.2 Conditions hydrodynamiques

Les conditions hydrodynamiques (densité-température) rencontrées par la silice lors de la mesure des spectres XANES sont déterminées en couplant les données expérimentales issues des diagnostics optiques en face arrière (VISAR et SOP) avec des simulations issues du code hydrodynamique MULTI [8]. Ce travail a été réalisé par nos collègues du LULI, et sera présenté en détail dans la thèse d'Adrien Denœud (*en cours*).

A titre d'illustration, la figure 4.3 présente les images collectées avec les diagnostics en face arrière dans le cas d'un tir d'intensité pompe de $5,5 \cdot 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$. La vitesse de choc et la température de certaines couches peuvent ainsi être déterminées. La figure 4.4 présente le résultat d'une simulation MULTI réalisée dans des conditions similaires.

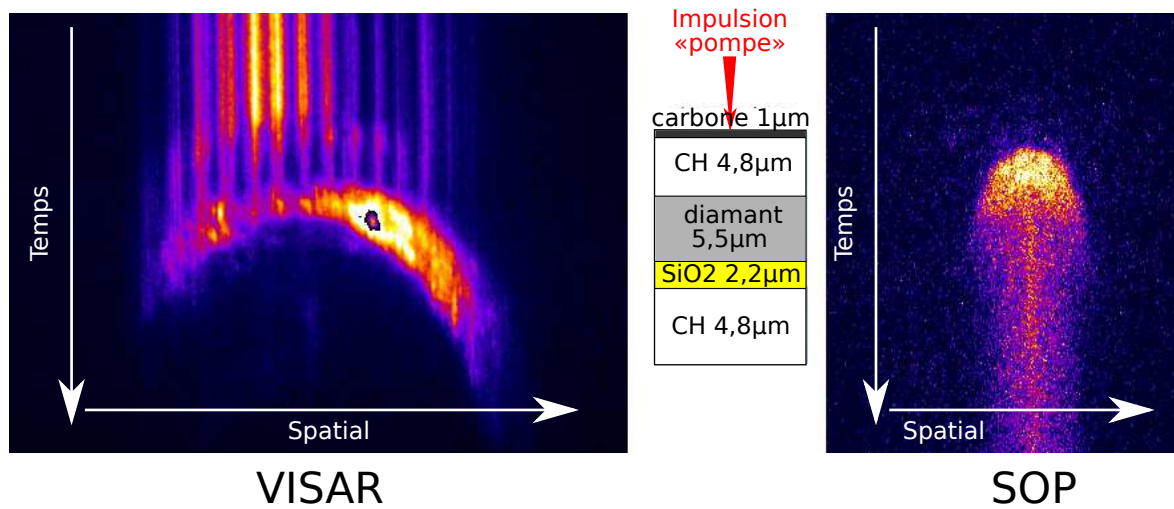


FIGURE 4.3 – Diagnostics de la cible principale en face arrière sur un tir d'intensité pompe de $5,5 \cdot 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$.

(*Gauche*) Image issue de la caméra à balayage de fente (« streak camera ») associée au VISAR. Ce diagnostic (« Velocity Interferometer System for Any Reflector ») est basé sur un interféromètre couplé à un faisceau laser se réfléchissant sur la surface arrière de la cible. Quand cette dernière est en mouvement, le faisceau subit un décalage dû à l'effet Doppler lors de la réflexion, qui décale les franges d'interférences. Ici, la dimension spatiale est horizontale (le faisceau pompe est focalisé au milieu de l'image), et le temps est représenté sur l'axe vertical. La vitesse du choc est obtenue à l'aide du décalage des franges par rapport à une image de référence réalisée sur une cible au repos. On notera les différences de réflectivité des différentes couches, représentées dans l'encart au centre, notamment l'opacification du diamant, qui permet de repérer sa métallisation.

(*Droite*) Image issue de la caméra streak associée au diagnostic de SOP (« Self Optical Pyrometry »). Ce dernier mesure l'émission propre de la cible, ce qui permet d'en déterminer la température. On notera ici que seule l'émission de la couche de plastique est perceptible.

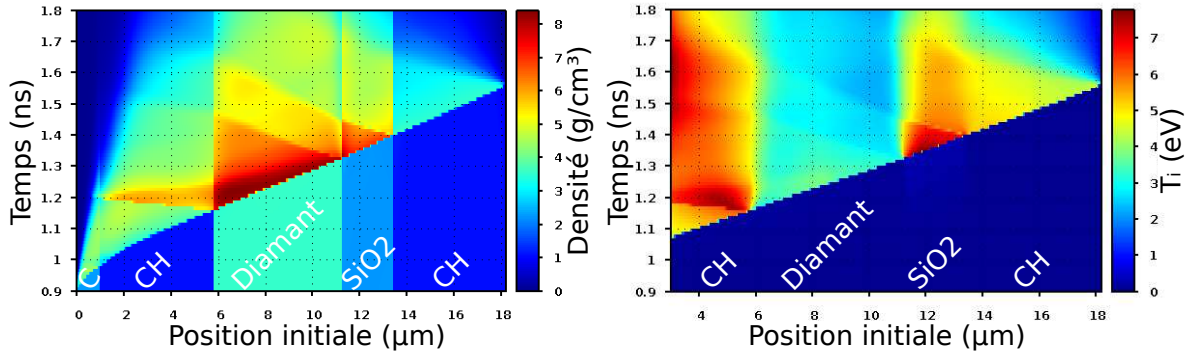


FIGURE 4.4 – Simulation hydrodynamique avec le code MULTI [8], à $6,7 \times 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$. Evolution temporelle de la densité (*Gauche*) et de la température ionique (*Droite*) dans la profondeur de la cible.

Le laser pompe est focalisé depuis la gauche, à la position $x = 0 \text{ } \mu\text{m}$. Les premières couches ($1 \text{ } \mu\text{m}$ de carbone puis $4,8 \text{ } \mu\text{m}$ de plastique) sont en partie ablatées. La conservation de la quantité de mouvement entraîne la création d'une onde de choc qui se propage dans la couche de $5,5 \text{ } \mu\text{m}$ de diamant, dont la faible compressibilité impose une augmentation de la pression jusqu'à une vingtaine de Mbar. Le choc se propage ensuite dans la couche de $2,2 \text{ } \mu\text{m}$ de silice, dont la densité est d'environ $6,5 \text{ g.cm}^{-3}$, soit près de 3 fois la densité du solide. La couche de $10 \text{ } \mu\text{m}$ de plastique en face arrière joue le rôle de tampon afin de limiter la détente de la silice.

La comparaison de la vitesse du choc et de la température, obtenues expérimentalement, et calculées par la simulation, permet d'ajuster la proportion d'énergie déposée dans la cible.

Un tel couplage permet de déterminer, avec précision, les conditions hydrodynamiques rencontrées dans la couche de silice, au moment de la mesure des spectres XANES, pour chaque tir. Ces dernières sont reportées sur la figure 4.5. L'incertitude est liée d'une part à la détermination de l'intensité laser absorbée, d'autre part à la précision du délai pompe-sonde, de l'ordre de 50 ps . Afin de balayer un grand nombre de conditions différentes, nous avons enregistré le spectre XANES de la cible à 5 intensités lasers (repérées par les couleurs des points). La mesure effectuée lors du passage du choc est le point le plus près de l'Hugoniot (haute densité et haute température). Les mesures effectuées pour des délais plus longs correspondent à la détente de la cible qui suit le passage du choc (chute de la densité, et baisse de la température).

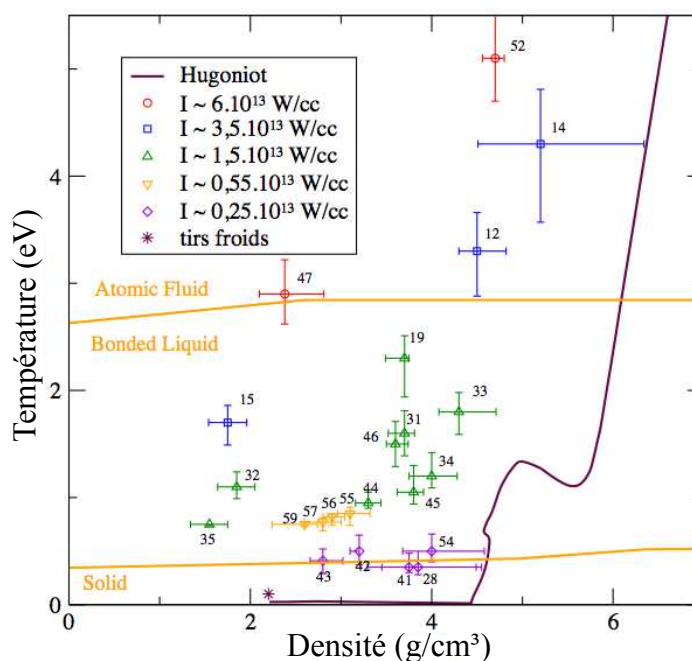


FIGURE 4.5 – Conditions densité-température rencontrées par la silice lors des mesures des spectres XANES réalisées pendant l'expérience. Ces données ont été établies en couplant les résultats expérimentaux présentés dans la figure 4.3 avec les calculs présentés dans la figure 4.4.

4.1.3 Détermination des spectres XANES

En raison des analogies avec le dispositif expérimental décrit dans le chapitre 2, la méthode pour déterminer le spectre d'absorption est similaire. Dans la présente partie, nous présenterons rapidement l'ensemble de la procédure, en ne détaillant que les particularités de cette expérience. Pour davantage de précisions, le lecteur est invité à consulter la partie 2.2. La figure 4.6 présente un exemple d'image brute, obtenue après avoir analysé un écran radio-luminescent à mémoire (IP) sur le scanner.

Résolution spatiale. La résolution spatiale est limitée par la taille de la source X. Nous l'avons déterminée en réalisant un tir où la cible principale est remplacée par un fil d'or de 100 μm de diamètre, très absorbant pour les X. L'ombre du fil représente une dizaine de pixels, et le bord est net à moins de 3 pixels près, ce qui permet de déduire, au niveau de la cible principale, la taille d'un pixel ($\sim 10 \mu\text{m}$) et la résolution spatiale ($\sim 25 \mu\text{m}$). La largeur de la trace détermine la taille de la zone sondée, $\sim 500 \mu\text{m}$. A comparer avec la taille de la tache focale du faisceau pompe d'environ 600 μm . La faible différence entre ces deux zones peut entraîner, en cas de mauvais alignement, qu'un bord de la zone sondée ne soit pas choqué. Ce problème est résolu en excluant de l'analyse les pixels correspondants.

Soustraction du fond. Les spectromètres sont blindés pour limiter l'irradiation des IP par les photons ne passant pas par les cristaux. Néanmoins, on observe un signal non nul en dehors des traces issues des cristaux. Des X durs sont en effet produits par les électrons chauds du plasma de la cible d'Yb, et induisent une fluorescence des

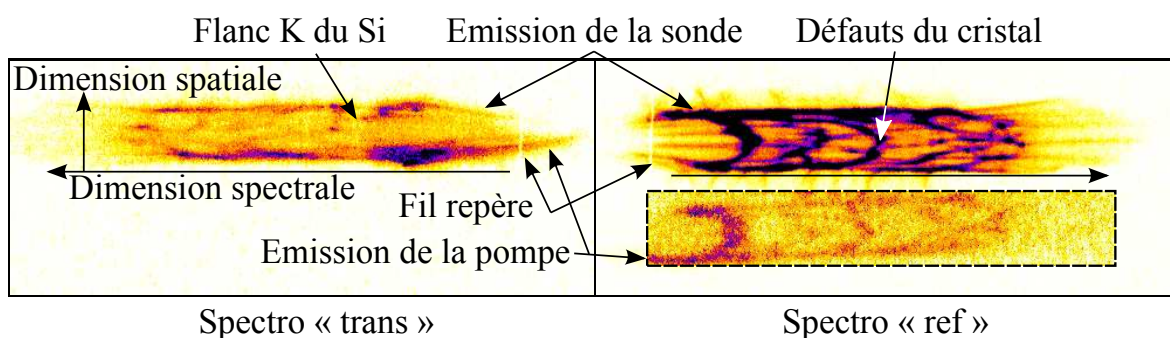


FIGURE 4.6 – Lecture des écrans radio-luminescents à mémoire (IP). La dispersion spectrale est réalisée dans la dimension horizontale, la résolution spatiale est observée dans la dimension verticale. (*Gauche*) Spectromètre en transmission. (*Droite*) Spectromètre de référence (L'échelle de couleur a été modifiée dans l'encart afin d'y observer le signal plus faible).

Dans le haut des images, on observe la trace due aux X émis par la cible d'Ytterbium. Le spectre d'émission étant plat, les variations spatiales observées sont dues aux défauts de réflectivité des cristaux. Sur le spectromètre « trans », les photons traversent l'échantillon de silice. On observe le flanc d'absorption K de la silice. Lorsque le faisceau pompe a une haute énergie, le plasma créé par ce dernier émet dans les X, en particulier dans la gamme spectrale détectée par les spectromètres. Sur le spectro « trans », la trace due à cette émission se superpose à celle liée au faisceau sonde X. Le spectro « ref » discrimine spatialement ces deux émissions, ce qui permet d'éliminer cette contribution. Des fils repères ont été attachés aux spectromètres pour assurer la stabilité de la calibration spectrale indépendamment du positionnement des IP. On peut voir leur ombre sur le bord des spectres.

cristaux. Ces rayonnements n'étant pas émis de manière directive (par rapport à la trace principale), le niveau de bruit est en moyenne équivalent sur toute la surface de l'écran radio-luminescent. Afin de ne pas perturber les divisions des spectres réalisées par la suite, il est nécessaire de s'affranchir de ce « fond ». Son niveau moyen est déterminé dans une zone hors des traces principales, et soustrait à l'ensemble de l'image.

Calibration spectrale. Afin de déterminer l'énergie correspondant à chaque pixel le long de la dimension spectrale, un tir sonde a été réalisé, en remplaçant la cible d'Yb par une lame de microscope (de la silice). Les spectromètres observent alors le spectre d'émission de couche K d'un plasma chaud de silicium. La calibration spectrale est ainsi obtenue puisque la position des raies correspondantes est tabulée. Les IP étant déplacés entre chaque tir (pour leur lecture), des fils repères en or ont été attachés aux spectromètres. Leur ombre, immobile par rapport au spectromètre, permet de corriger un éventuel mouvement des IP, et d'assurer la stabilité de la calibration spectrale. La résolution spectrale est limitée par la taille de la source X, le pouvoir de résolution du cristal de 1,3 eV, et au niveau des IP, par la taille d'un pixel et la précision de la correction du positionnement de l'IP. Lors de cette expérience, nous avons estimé la résolution à partir de la largeur d'une raie d'émission du silicium décrite au début de ce paragraphe. La résolution spectrale est meilleure que 3,5 eV (largeur à mi-hauteur).

Retrait de la contribution de la pompe. Lorsque le flux du faisceau pompe est important, le plasma de plastique est assez chaud pour émettre un rayonnement non négligeable dans la gamme spectrale collectée par les spectromètres, qui peut perturber la mesure. Ce rayonnement est isotrope et présente un spectre plat. Pour des raisons géométriques, les deux rayonnements X sont décalés spatialement sur le spectromètre de référence (Cf. figure 4.6 *Droite*), ce qui permet de déterminer, tir à tir, la quantité de ce rayonnement parasite émis. En revanche ils se superposent sur le spectromètre en transmission. Afin de s'affranchir de cette source de bruit, nous avons réalisé un tir sans le faisceau sonde X, qui permet de déterminer le niveau relatif de ce signal sur les deux spectromètres. A partir de ces deux informations (rayonnement émis à chaque tir, niveau relatif sur les deux spectromètres), il est possible d'évaluer la quantité de rayons X collectés par le spectromètre en transmission, et de soustraire le niveau de signal parasite correspondant.

Elimination du bruit dû au dispositif de collecte et d'imagerie des X. La réflectivité des cristaux de KAP n'est pas homogène sur toute leur surface, en raison des défauts des cristaux occasionnés lors de leur courbure ou des poussières pouvant se déposer en surface. Comme on peut l'observer dans la figure 4.6, des surintensités apparaissent sur les IP, non perpendiculaires à la dimension spectrale, et présentant un écart-type relatif de l'ordre de 50 %. Il est possible de corriger ces défauts en remarquant qu'ils ne varient pas d'un tir à l'autre.

Nous avons enregistré un tir « défaut » sans la cible principale (source X seule). Sur la surface de chacun des IP, si x est la dimension spectrale et y la dimension spatiale, le nombre de photons détectés est donné par :

$$N_{défaut}(x, y) = S_{défaut}(x) * R(x, y) \quad (4.1)$$

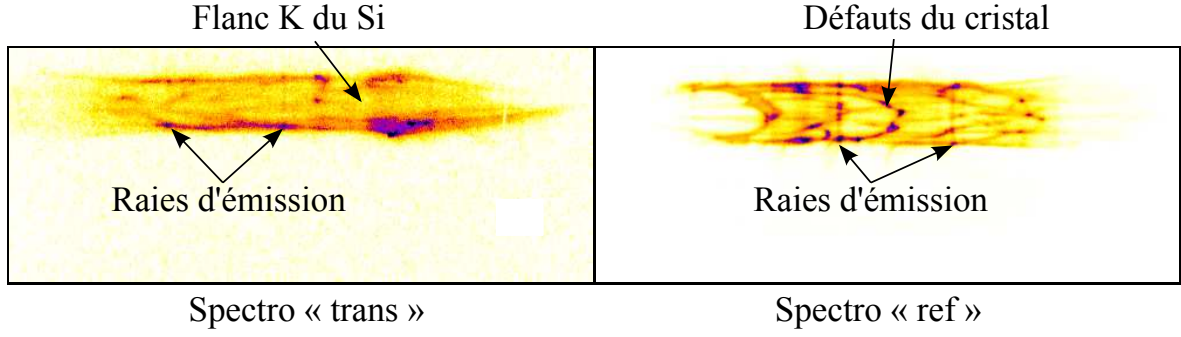


FIGURE 4.7 – Raies d'émission. Sur ce tir à haute intensité ($6.10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$), le faisceau sonde arrive 1,2 ns après le faisceau pompe. On observe des surintensités perpendiculaires à la dimension spectrale. Cette caractéristique permet de les distinguer des défauts des cristaux (on notera d'ailleurs la similitude de ces derniers par rapport à la figure 4.6). La présence conjointe de ces raies sur les deux spectromètres indique leur origine au niveau de la cible d'Yb.

avec $S(x)$ le spectre d'émission de la cible d'Yb (relativement plat), et $R(x, y)$, la réflectivité des cristaux, vue par les IP (qui varie à cause des défauts du cristal).

Dans le cas d'un tir avec la cible principale, le nombre de photons détectés par chacun des IP est donné par :

$$N_{tir}(x, y) = S_{tir}(x) * T_{cible}(\lambda) * R(x, y) \quad (4.2)$$

Avec $T_{cible}(\lambda)$, la transmission des éléments placés sur le trajet des X entre la source et le détecteur IP. Ce terme est égal à 1 dans le cas du spectromètre « ref » et vaut la transmission de la cible principale pour le spectromètre « trans ». Le terme dû à la réflectivité des cristaux est éliminé en divisant les images issues des deux IP (images « tir » et « défaut »). Deux défauts de petite taille sont repérés afin de superposer au mieux les images IP au pixel près. Sur les spectromètres « trans » et « ref », on obtient respectivement :

$$Q_{trans}(x, y) = \frac{N_{tir-trans}(x, y)}{N_{défaut-trans}(x, y)} = \frac{S_{tir}(x)}{S_{défaut}(x)} * T_{cible}(\lambda) \quad (4.3)$$

$$Q_{ref}(x, y) = \frac{N_{tir-ref}(x, y)}{N_{défaut-ref}(x, y)} = \frac{S_{tir}(x)}{S_{défaut}(x)} \quad (4.4)$$

Obtention du spectre d'absorption. Afin de déterminer la transmission de la cible principale, il reste à éliminer la contribution liée à la variabilité tir à tir de la source d'Yb (terme $S_{tir}(x)/S_{défaut}(x)$). Cette dernière étant isotrope, la contribution est identique sur les deux spectromètres, et est éliminée en divisant le terme 4.3 par le terme 4.4. Afin de réduire le bruit dû à la division, nous avons réalisé cette opération après avoir additionné le nombre d'X mesurés sur toute la dimension spatiale y correspondant à la zone sous choc.

$$T_{cible}(x) = \frac{Q_{trans}(x)}{Q_{ref}(x)} \quad (4.5)$$

La calibration spectrale permet enfin de déterminer le lien entre $T_{cible}(x)$ et $T_{cible}(\lambda)$. L'absorbance est donnée par $A(\lambda) = -\ln(T_{cible}(\lambda))$. Cette grandeur dépendant de l'épaisseur de la couche de silice, qui peut varier d'une cible à l'autre, il est nécessaire de « standardiser » les spectres pour pouvoir les comparer. Après avoir soustrait à l'absorption son niveau moyen avant le flanc (nous négligeons l'absorption des autres couches atomiques dans l'analyse des spectres XANES), nous avons normalisé les spectres d'absorption à la valeur obtenue dans la zone de hautes énergies (loin du flanc).

Raies d'émission. Comme on peut l'observer dans la figure 4.7, les images IP présentent, sur certains tirs, et dans la dimension spectrale, des raies fines sur le spectromètre « trans » et sur le spectre principal du spectromètre « ref ». Elles sont donc issues de la cible d'Yb. Ces tirs correspondent aux tirs effectués avec un faisceau pompe d'intensité très élevée ($\geq 6.10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$) et avec un délai pompe-sonde important. Les raies sont donc issues de l'interaction du plasma de la cible principale sur la cible d'Yb. Nous les avons interprétées comme des raies d'émission dues à l'interaction du faisceau sonde avec un pré-plasma d'Yb sous-dense, produit par le flux intense de rayonnement X et UV issu du plasma de la cible principale. Contrairement au cas où le faisceau sonde interagit avec une cible d'Yb dense (entraînant une émission X large-bande), l'interaction avec un plasma ou une vapeur de faible densité donne lieu à l'émission de raies de résonance très fines. Leur largeur permet d'ailleurs de confirmer la résolution spectrale de 3,5 eV.

La procédure décrite précédemment permet en principe de s'affranchir des variations tir à tir de la source d'Yb. Mais cela suppose l'isotropie du rayonnement du plasma. Nous avons constaté que la correction n'était pas parfaite. Cela est dû au fait que le spectromètre « trans » détecte l'émission X sous un angle rasant par rapport à la cible émettrice d'Yb. Le long de cette dimension, la réabsorption des raies de résonance par le plasma d'Yb est plus importante que le long de l'axe de détection du spectromètre « ref ». Sur certains tirs, cette contribution résiduelle conduit donc à des artefacts sur les spectres XANES, à des positions spectrales bien identifiées. On notera néanmoins que ces pics sont absents de la grande majorité des tirs. Dans de futures expériences, il conviendra de limiter cet effet, soit en limitant l'intensité du faisceau pompe (pas toujours possible en fonction de la physique qu'on souhaite explorer), soit en séparant les deux cibles d'une plus grande distance (ce qui limite le nombre de photons X sondant la zone sous choc), soit en modifiant le matériau de la cible d'émission du rayonnement X (pour éviter de telles raies dans la zone spectrale de travail).

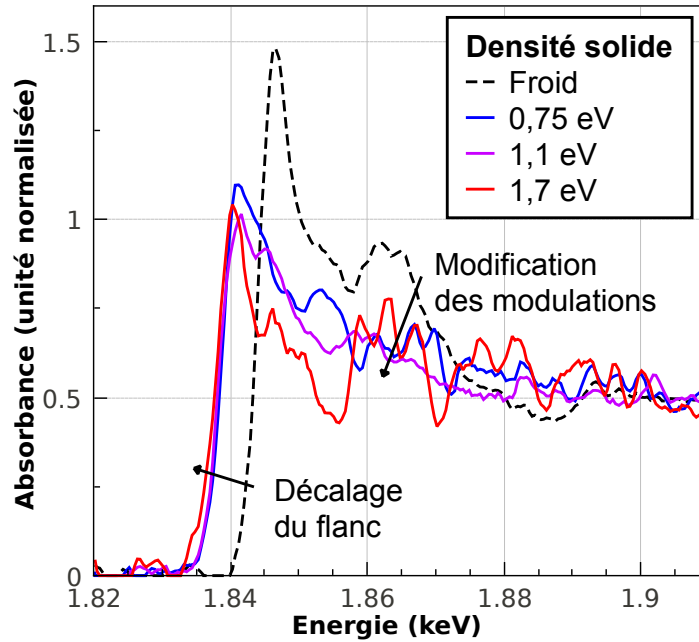


FIGURE 4.8 – Spectres d’absorption X autour du flanc K du silicium (normalisés). Ces spectres ont été réalisés sur des cibles dont la densité a été déterminée proche de celle du solide, et à différentes températures (tirs n° 11, 35, 32 et 15).

4.1.4 Spectres expérimentaux

Une trentaine de spectres XANES a été collectée pendant la campagne expérimentale, dans les conditions repérées sur la figure 4.5. L’interprétation des résultats dans le cadre de l’étude de la dissociation de la silice est encore en cours, et sera présentée plus en détail dans la thèse d’Adrien Dencéud. Dans ce paragraphe, nous avons néanmoins choisi de présenter quelques spectres, illustrant le rôle de la densité et de la température sur les modulations XANES.

La figure 4.8 présente des spectres obtenus autour de l’isochore 1.8 g.cm^{-3} (proche de la densité du solide). L’augmentation de la température se traduit par un décalage du flanc K vers le rouge. De plus, les structures typiques du spectre XANES de la silice (pic d’absorption au niveau du flanc, suivi d’un plateau jusqu’à 1.87 keV) diminuent en amplitude.

Ce décalage du flanc est interprété par l’effet de la fermeture du gap dans la densité d’états électroniques de la silice, occasionnée par l’élévation de la température. A froid, la silice présente un gap entre la bande de valence (pleine) et la bande de conduction (vide) – elles sont de part et d’autre du niveau de Fermi –. Le flanc d’absorption est positionné à l’énergie la plus basse de la bande de conduction (premiers états disponibles). Quand la température augmente, le gap se comble progressivement, et le flanc K est décalé vers le niveau de Fermi qui marque alors la frontière entre les états occupés et libres. Ce décalage se fait par conséquent vers les basses énergies, comme on l’observe. Des calculs de dynamique moléculaire quantique *ab initio* sont en cours pour parfaire cette interprétation.

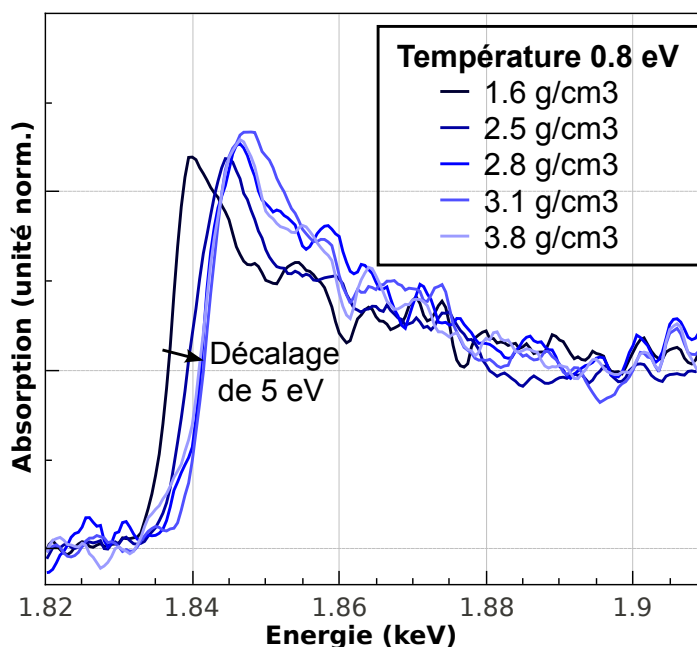


FIGURE 4.9 – Spectres d’absorption X autour du flanc K du silicium (normalisés). Ces spectres ont été réalisés sur des cibles dont la température a été déterminée à 0,8 eV, à 20 % près, et pour différentes densités (tirs n° 35, 59, 57, 55 et 45).

La figure 4.9 présente des spectres obtenus le long de l’isotherme 0,8 eV. L’augmentation de la densité le long de cette isotherme entraîne une modification des spectres XANES : le flanc est décalé vers les hautes énergies, et les modulations XANES sont progressivement restructurées. L’interprétation possible est double. D’une part, la hausse de la densité entraîne l’augmentation à la fois de l’énergie de Fermi, et l’écrantage du niveau de cœur $1s$. Ces deux effets, en compétition, pourraient expliquer le décalage du flanc vers les hautes énergies. D’autre part, l’augmentation observée de l’amplitude des modulations XANES pourrait être due à un accroissement de l’ordre local aux hautes densités.

Ces interprétations font l’objet d’un travail en cours par Adrien Denœud, en comparant les spectres expérimentaux avec ceux issus de simulations de dynamique moléculaire quantique *ab initio*.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté une étude expérimentale de la silice dans différentes conditions hydrodynamiques bien contrôlées, à l’aide du couplage de diagnostics optiques (VISAR, SOP) avec des simulations hydrodynamiques. Comprimée par un choc créé par laser, la silice atteint des densités jusqu’à plus de deux fois la densité du solide. Nous avons mesuré des spectres d’absorption X près du flanc K du silicium, collectés en un seul tir, et présentant un rapport signal sur bruit suffisamment bon pour suivre l’évolution de la structure électronique et ionique de la silice. L’obtention de densités plus importantes est possible en augmentant l’énergie du faisceau laser produisant le choc. Cependant, dans la géométrie actuelle, une trop forte énergie dans le laser de pompe entraîne l’apparition d’un certain nombre de raies parasites dans le

spectre de la source X, qui sont encore difficiles à corriger. L'analyse plus complète de ces résultats sera présentée dans la thèse d'Adrien Denœud [6].

Cette étude a bénéficié des travaux antérieurs sur le développement de la spectroscopie XANES résolue en temps à partir d'une source X brève produite par laser (Cf. partie 2). Dans cette expérience, la contrainte sur la résolution temporelle est relativement faible : il s'agit d'enregistrer un spectre XANES dans une fenêtre temporelle où les conditions thermodynamiques sont contrôlées et constantes. Le passage du choc se déroulant ici sur une échelle d'environ 100 ps, la résolution temporelle doit seulement être meilleure que cet ordre de grandeur.

D'autres études, où l'on souhaiterait suivre la dynamique d'un phénomène transitoire, nécessiteraient une résolution temporelle beaucoup plus courte. La durée actuelle de la source X (quelques picosecondes) se révèle tout juste suffisamment brève (Cf. chapitre 3). Des développements sont donc nécessaires pour obtenir une source X sub-picoseconde. Deux voies possibles sont présentées dans la suite de ce chapitre.

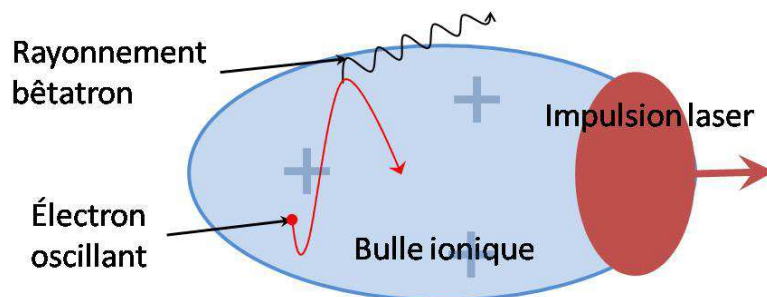


FIGURE 4.10 – Principe de la génération du rayonnement bêta-tron. La force pondéromotrice éloigne les électrons des zones de forte intensité laser, entraînant la génération d’une bulle ionique dans le sillage de l’impulsion laser. Les électrons piégés à l’intérieur sont accélérés longitudinalement et oscillent perpendiculairement à la direction de propagation du laser, produisant un rayonnement bêta-tron.

4.2 Spectroscopie XANES avec une source bêta-tron

La spectroscopie d’absorption X près des seuils permet d’obtenir des informations sur les structures électronique et ionique de matériaux à l’échelle atomique. Dans l’expérience présentée dans le chapitre 3, la résolution temporelle est de quelques pico-secondes. Cette dernière est principalement limitée par la durée de la source X. Il est envisageable d’obtenir une meilleure résolution en utilisant une source X plus brève. Dans cette partie, nous présentons une expérience réalisée avec une source de type bêta-tron, permettant a priori d’obtenir des impulsions de l’ordre de la dizaine de femtosecondes.

Le but de cette expérience est, d’une part, d’établir la « faisabilité » des mesures XANES avec une source de rayonnement bêta-tron, et d’autre part de suivre les transitions de phase ayant lieu dans le carbone lors de son excitation par un laser ultra-bref. L’expérience n’a pas permis d’obtenir les résultats escomptés sur ce dernier point, mais un certain nombre d’éléments indiquent que la spectroscopie XANES sur ce type de source a un potentiel suffisant pour envisager des expériences futures. Ce travail a été effectué sur le laser de la salle jaune du Laboratoire d’Optique Appliquée (LOA à Palaiseau, France). Outre les chercheurs du CELIA, il a impliqué la collaboration de K. Ta Phuoc et C. Thaury du LOA, J. Gaudin du European XFEL (Hambourg, Allemagne), P. Audebert A. Lévy et A. Ravasio du Laboratoire pour l’Utilisation des Lasers Intenses (LULI à Palaiseau, France), ainsi que V. Recoules et P. Renaudin du Commissariat à l’énergie atomique (CEA, Bruyères le Châtel, France).

4.2.1 Le rayonnement bêta-tron

La figure 4.10 présente le principe général du rayonnement bêta-tron. La focalisation d’un laser ultra-intense (100 TW, 30 fs) dans un gaz léger (hélium par exemple) sous la densité critique ($\sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$) produit un champ électrique suffisamment intense pour baisser la barrière coulombienne vue par les électrons des atomes, entraînant l’ionisation du gaz, dès le pied de l’impulsion. Les électrons du plasma ainsi formé sont expulsés vers les régions de faible intensité laser par la force pondéromotrice. Ce phénomène entraîne la création d’une bulle ionique.

Si le champ laser est suffisamment intense, le phénomène de déferlement entraîne le piégeage d’une partie des électrons à l’intérieur de la bulle ionique [9]. Ils sont accélérés

vers le centre de la bulle par le champ électrique longitudinal formé dans le sillage de l'impulsion laser [10].

Créé par la différence de potentiel entre l'intérieur de la bulle ionique et l'extérieur où sont présents les électrons « froids » du plasma, un fort champ électrique transverse va faire osciller les électrons injectés hors de l'axe du laser, via la force de rappel. A l'instar du phénomène ayant lieu dans un synchrotron, ces oscillations « bêtatron » produisent un rayonnement X [11]. Cette source présente des impulsions collimatées ayant un spectre large, et atteignant des énergies de quelques keV [12, 13]. La durée de la source étant théoriquement similaire à la durée laser, elle peut atteindre quelques dizaines de fs [14]. Notons que la puissance laser nécessaire pour atteindre le régime relativiste de l'interaction laser-plasma est de quelques 10^{18} W.cm⁻² sur cible, ce qui est au delà des capacités du laser Eclipse du CELIA. Bien que présentant une brillance relativement faible par rapport aux autres sources X (FEL, synchrotrons), le bêtatron présente l'avantage d'être relativement facile à mettre en œuvre dans un laboratoire possédant une ligne laser puissante, et de taille relativement modeste.

4.2.2 Transitions de phase du carbone

Ce travail se situe dans le contexte de l'étude des exoplanètes. Certaines pourraient être partiellement composées de carbure de silicium, et contenir des couches de graphite ou de diamant [15]. De plus, le carbone pourrait exister à l'état liquide près du cœur d'Uranus et de Neptune, contribuant au moment magnétique de ces planètes [16].

Le but de cette expérience est de déterminer la dynamique transitoire de la structure du carbone, lors de la transition solide-liquide provoquée par un laser femtoseconde. Les propriétés du carbone sont déterminées avec un dispositif de spectroscopie d'absorption X près du flanc *K* du carbone, basé sur la source bêtatron, ce qui permet d'atteindre a priori une résolution de l'ordre de quelques dizaines de femtosecondes.

Le carbone à l'état liquide a déjà été étudié expérimentalement [17] et à l'aide de simulations de DMQ [18], questionnant l'apparition de transitions liquide-liquide, lors de l'augmentation de la pression en suivant la ligne de transition solide-liquide. L'expérience décrite dans cette partie est motivée par la compréhension expérimentale de ces transitions, en permettant d'obtenir des informations sur la structure du carbone à l'échelle atomique et avec une résolution temporelle ultra-brève.

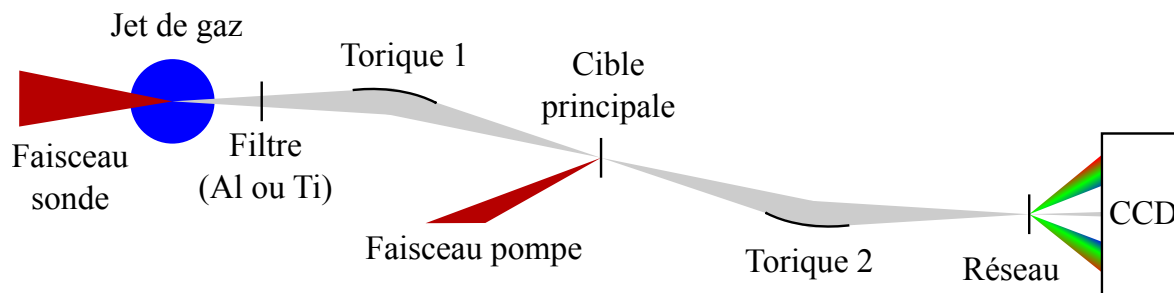


FIGURE 4.11 – Représentation schématique du dispositif expérimental.

4.2.3 Dispositif expérimental

L'expérience a été réalisée sur l'installation laser de la salle jaune du LOA. La figure 4.11 présente le dispositif expérimental. Le laser est divisé en deux faisceaux. Le premier est focalisé dans un jet de gaz (He , H_2), pour produire le rayonnement X bêta-tron. Ce dernier est focalisé par un miroir torique vers l'échantillon de carbone. Un deuxième miroir torique refocalise ensuite le faisceau vers un réseau en transmission. Le spectre est détecté aux alentours du flanc K du carbone (280 eV) par une caméra CCD. Un filtre (Aluminium ou Titane) est placé en amont du premier miroir torique pour couper les électrons et le faisceau laser transmis à travers le jet de gaz. Le second faisceau devait être focalisé sur le carbone pour étudier ses changements d'état. En raison des problèmes rencontrés quand à la source bêta-tron, dont nous parlerons dans la suite, et du temps de faisceau limité, nous n'avons pas pu réaliser ce chauffage.

La cible principale est composée d'une couche de 50 nm de carbone, déposée sur un substrat de 30 nm de Si_3N_4 . La transmission passe de près de 95 % à 60 % au niveau du flanc K du carbone. En raison du caractère collimaté de la source, nous n'avons pas utilisé le spectromètre à deux cristaux décrit précédemment. Les photons sont dispersés par un réseau de diffraction. Les ordres plus élevés sont supprimés lorsque le faisceau se refléchit sur les deux miroirs toriques recouverts d'une couche de chrome à 1° d'incidence, cet élément absorbant les photons d'énergie supérieure à 500 eV. Le spectre est ensuite collecté sur une caméra CCD.

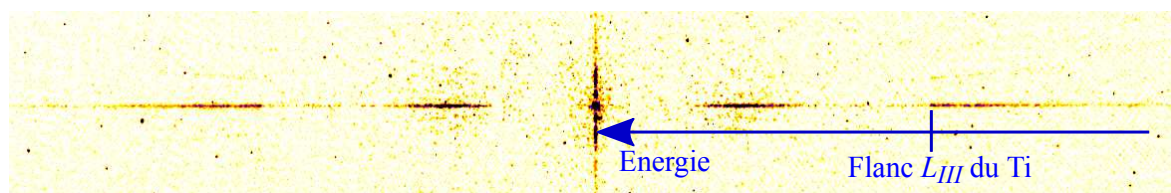


FIGURE 4.12 – Image CCD typique, sur laquelle on observe le flanc L_{III} du filtre de titane. Le point central saturé correspond à l'ordre 0 du réseau. La largeur de ce dernier permet d'obtenir la résolution spectrale. Les traces horizontales symétriques correspondent à la diffraction du faisceau X sur le réseau (verticalement on observe la diffraction sur la grille du réseau).

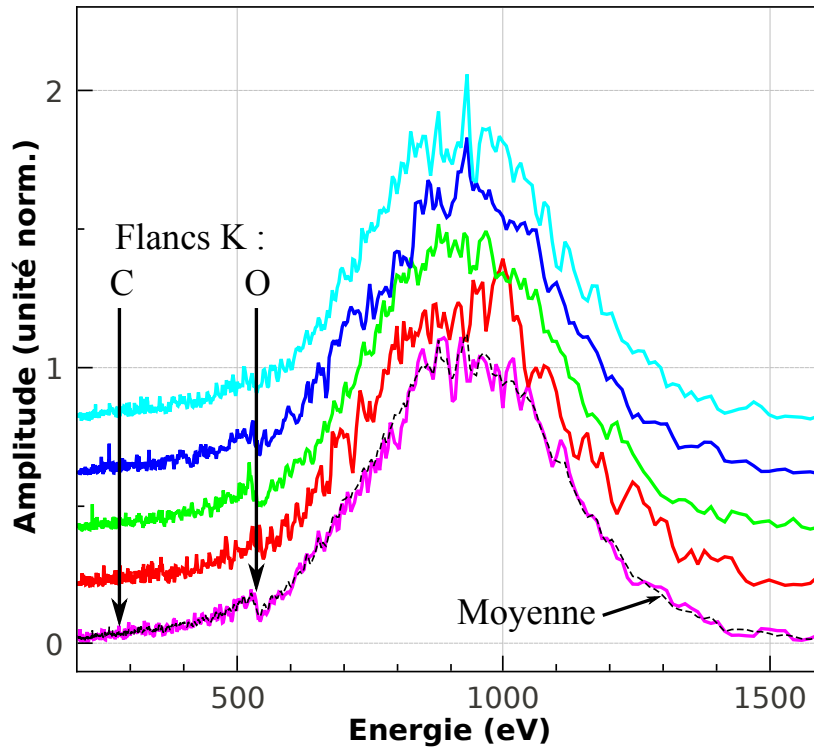


FIGURE 4.13 – Spectres d'émission de la source bêta-tron pour les cinq tirs les plus intenses de l'expérience, normalisés au maximum de l'émission. Un filtre d'aluminium est présent sur le trajet du faisceau. Les spectres ont été décalés en amplitude pour des raisons de visibilité. La moyenne de ces cinq spectres est représentée en pointillés. La position des flancs K du carbone et de l'oxygène est reportée.

4.2.4 Résultats

La figure 4.12 présente une image obtenue sur la caméra CCD sans échantillon de carbone et avec un filtre de Ti. La calibration est obtenue à l'aide de la formule du réseau et de considérations géométriques. Ce calcul est ajusté à l'aide de la position connue du flanc L_3 du Ti (454 eV). La résolution spectrale est limitée par la focalisation du faisceau au niveau du réseau. Sur la tache centrale, on observe qu'elle correspond à environ 4 pixels. Pour la fenêtre spectrale considérée ici, la résolution est de l'ordre de 2,5 eV avec un réseau de 2000 traits par millimètre, et de l'ordre de l'eV avec un réseau de 5000 traits/mm, ce qui est a priori suffisant pour la spectroscopie XANES. Notons que le réseau de 5000 traits/mm présente certes une meilleure résolution spectrale, mais réduit la quantité de signal détecté, ce qui induit un bruit plus important.

Le principal problème rencontré lors de cette expérience est celui de la répétabilité de la source bêta-tron. En effet, sur une centaine de tirs, seuls 5 présentent un niveau de signal satisfaisant pour être présentés ici. La source n'est pas encore assez maîtrisée pour comprendre l'origine d'une telle variabilité et ainsi améliorer le nombre de photons à chaque tir.

La figure 4.13 présente les cinq tirs présentant le meilleur niveau de signal, obtenus avec un filtre de 700 nm d'aluminium et normalisés au maximum de l'émission. On observe que l'enveloppe du spectre est très reproductible, et relativement lisse. Ce point permet d'envisager d'obtenir un spectre d'absorption sans avoir besoin, à chaque

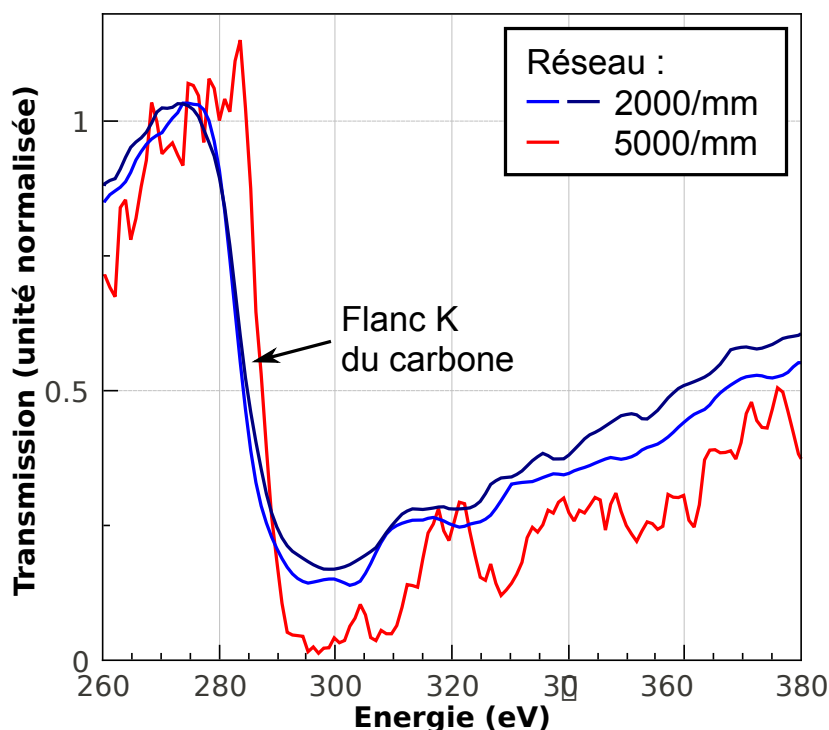


FIGURE 4.14 – Spectres transmis à travers la cible de carbone. Les spectres ont été dispersés à l'aide de deux réseaux différents : 2000 et 5000 traits par mm. Seuls les tirs les plus intenses sont considérés dans cette figure.

tir, de « référence », comme lors des précédentes expériences décrites dans cette thèse. On note la présence du flanc *K* de l'oxygène, sa présence étant liée à l'oxydation du filtre d'aluminium.

La figure 4.14 présente la transmission normalisée d'une cible de carbone. Pour chacune des trois courbes, le nombre de photons collectés sur un tir, avec une cible de carbone, a été divisé par le nombre de photons détectés sur un autre tir, sans cible de carbone. Deux réseaux différents ont été testés. On observe clairement la présence du flanc *K* du carbone. On remarque également des modulations après le flanc, mais dont l'origine en terme de XANES reste à confirmer avec une mesure précise du niveau de bruit (que nous n'avons pas pu réaliser durant le temps de faisceau disponible). Néanmoins, le fait que le spectre soit relativement lisse loin après le flanc semble indiquer que le niveau de bruit est relativement faible, et constitue un signal encourageant pour la détermination des modulations XANES en un seul tir, lors d'expériences futures.

Notons enfin que le flanc *K* du carbone (à 284 eV) est à la limite de la zone où des photons sont enregistrés. En effet, le niveau de signal est significatif entre environ 600 et 1300 eV. C'est cette fenêtre spectrale qu'il faudra privilégier dans des futures expériences de démonstration de spectroscopie XANES résolue en temps avec le rayonnement bêta-tron.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté la première application de la source bêtatron, en réalisant une expérience de spectroscopie XANES. Nous n'avons disposé que de deux semaines de temps de faisceau, dont une bonne partie a été utilisée pour monter le dispositif expérimental et optimiser la source bêtatron. Nous avons pu mesurer les spectres d'émission du bêtatron sur une centaine de tirs. La source X présente une grande variabilité tir à tir : seuls quelques tirs présentent un niveau de signal suffisant. En revanche, pour ces derniers, l'enveloppe de spectre est très lisse et reproductible, ce qui permet d'envisager l'obtention d'un spectre d'absorption sans nécessiter de référence tir à tir.

Cette expérience semble indiquer la possibilité de mesurer un spectre XANES en un seul tir, à condition de travailler dans la gamme spectrale centrale de la source, soit d'environ 600 à 1300 eV sur cette expérience. Cette fenêtre ne correspond pas au flanc K du carbone que nous voulions étudier, mais permet d'envisager l'étude d'autres éléments : les flancs L_{III} du fer (qui présente un intérêt pour la planétologie) et du cuivre sont respectivement à 707 et 933 eV, par exemple. Ce type de dispositif est par conséquent très prometteur, mais sa complexité nécessite un temps de faisceau supérieur.

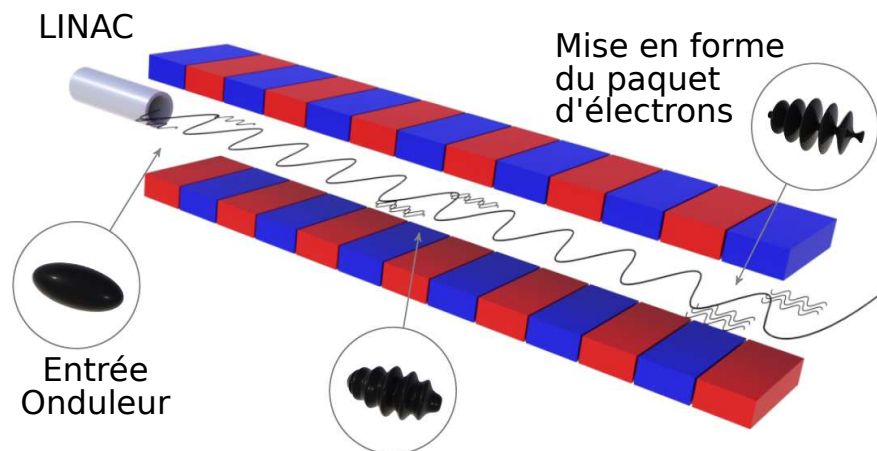


FIGURE 4.15 – Fonctionnement d'un laser à électrons libres. L'échelle n'est pas respectée [22].

4.3 Spectroscopie XANES avec un laser X à électrons libres

Depuis quelques années, une autre source permet de délivrer des impulsions X ultra-brèves : le laser X à électrons libres (XFEL pour «X-ray Free Electron Laser »). Les durées attendues peuvent descendre jusqu'à la dizaine de femtosecondes et le nombre de photons par impulsion est de plusieurs ordres de grandeur supérieur aux autres sources (environ 1 mJ par impulsion, et ce jusqu'à 10 keV).

Nous avons réalisé une expérience sur le premier XFEL en service : le LCLS de Stanford (USA). Le but est, d'une part, d'établir la « faisabilité » de mesures de XANES avec un XFEL, et d'autre part de suivre la transition de phase ultra-rapide solide-liquide dans deux métaux de transition, l'argent et le molybdène [19]. Nous recherchons notamment l'apparition éventuelle, hors équilibre thermique, d'un renforcement des liaisons ioniques lié au haut niveau d'excitation électronique (« bond hardening », voir Partie 1.3), ce phénomène ayant permis d'interpréter des simulations *Ab initio* [20], et des mesures récentes dans l'or [21].

Outre les chercheurs du CELIA, ce travail a été effectué en collaboration avec P. Audebert et A. Lévy du LULI à Palaiseau, France, M. Nakatsutsumi, C. Ozkan et Th. Tschentscher du XFEL à Hambourg, Allemagne, B.I. Cho, K. Engelhorn et P. A. Heimann du LBL à Berkeley, Etats-Unis, M. Harmand et S. Toleikis du DESY à Hambourg, B. Holst et V. Recoules du CEA-DIF de Bruyères le Châtel, en France, H. J. Lee et B. Nagler du SLAC de Menlo Park, aux Etats-Unis, ainsi que M. Strömer du Helmholtz Zentrum de Geesthacht, en Allemagne.

4.3.1 Le laser X à électrons libres (XFEL)

Contrairement aux lasers conventionnels, qui émettent dans le domaine optique (correspondant aux transitions possibles dans leurs milieux amplificateurs - gaz ou milieux cristallins), les lasers à électrons libres peuvent émettre des impulsions lumineuses ultra-intenses dans une large gamme spectrale, incluant les rayons X, et pouvant aller jusqu'à 10 keV [22].

La figure 4.15 présente son principe de fonctionnement. Les électrons sont accélérés

dans un accélérateur linéaire de particules (LINAC pour « linear particle accelerator »), et ce jusqu'à des vitesses ultra-relativistes, avec une phase contrôlée et une divergence spatiale et spectrale faible. Le paquet d'électrons est ensuite dirigé vers un onduleur, constitué d'une succession périodique d'aimants, et produisant un champ magnétique qui donne aux électrons une trajectoire sinusoïdale dans le plan horizontal. Le rayonnement synchrotron induit par la courbure de leur trajectoire (émis dans la direction longitudinale) produit un champ électromagnétique, qui interagit avec le paquet d'électrons par diffusion Thomson stimulée. La vitesse des électrons est alors modulée, ce qui entraîne le regroupement de ces derniers dans une succession de plans transversaux à la direction de propagation. La distance entre ces plans correspondant à la longueur d'onde du rayonnement synchrotron, la lumière est auto-amplifiée (effet laser). En bout de chaîne, les électrons sont éliminés à l'aide d'un aimant.

Des faisceaux de lumière cohérente sont ainsi obtenus, présentant une cohérence spatiale importante (assurée par l'interaction du faisceau lumineux avec les électrons). La longueur d'onde peut être choisie en modifiant l'espacement entre les aimants. Des intensités supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celles disponibles dans les autres sources de rayonnement X peuvent ainsi être produites.

Lors de cette expérience, nous avons utilisé le laser à électrons libres LCLS du SLAC, basé en Californie qui délivre des impulsions présentant jusqu'à 10^{12} photons pendant une centaine de fs.

4.3.2 Motivations de l'expérience

L'utilisation de lasers ultra-brefs (quelques dizaines de femtosecondes) permet de préparer la matière dans un état de déséquilibre thermique : l'énergie du faisceau optique est principalement absorbée par les électrons, et l'équilibration avec les ions se déroule sur une échelle picoseconde. L'étude expérimentale de la physique hors équilibre nécessite d'obtenir des informations à la fois sur les électrons de valence et sur l'ordre des ions, et ce sur une échelle de temps ultra-brève. Pour ce faire, la spectroscopie d'absorption X près des seuils est un outil pertinent : comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, ce diagnostic permet d'étudier la structure des matériaux à l'échelle atomique. Du point de vue ionique, le XANES sonde l'ordre à courte portée qui persiste au delà de la fusion. Du point de vue électronique, il sonde la densité d'état électronique inoccupée. L'utilisation d'un laser X à électrons libres pour mesurer des spectres XANES permet d'obtenir une résolution temporelle sub-picoseconde.

Récemment, un phénomène de consolidation des liaisons ioniques (« bond hardening ») a été mis en évidence lors de l'augmentation de l'énergie électronique hors équilibre thermique [20]. Expérimentalement observée sous la forme d'un « retard » de la fusion dans l'or, la dynamique de la corrélation entre la structure électronique et les liaisons ioniques est encore mal comprise [21, 23]. La possibilité, qu'offre le XANES, d'obtenir des informations sur les populations électroniques et ioniques, permet d'envisager de l'utiliser pour étudier ce phénomène. Les bandes d pleines semblent jouer un rôle dans la consolidation des liaisons ioniques. Dans l'or, par exemple, l'excitation d'électrons $5d$ diminue l'écrantage, ce qui se traduit par un décalage de quelques eV de l'énergie de la bande $5d$, ainsi que par l'augmentation du potentiel ion-ion effectif [20].

Ce mécanisme étant attendu pour les métaux de transition entre le cuivre ($Z = 29$) et l'or ($Z = 79$), nous avons choisi d'étudier le molybdène ($Z = 42$), dont la bande $4d$

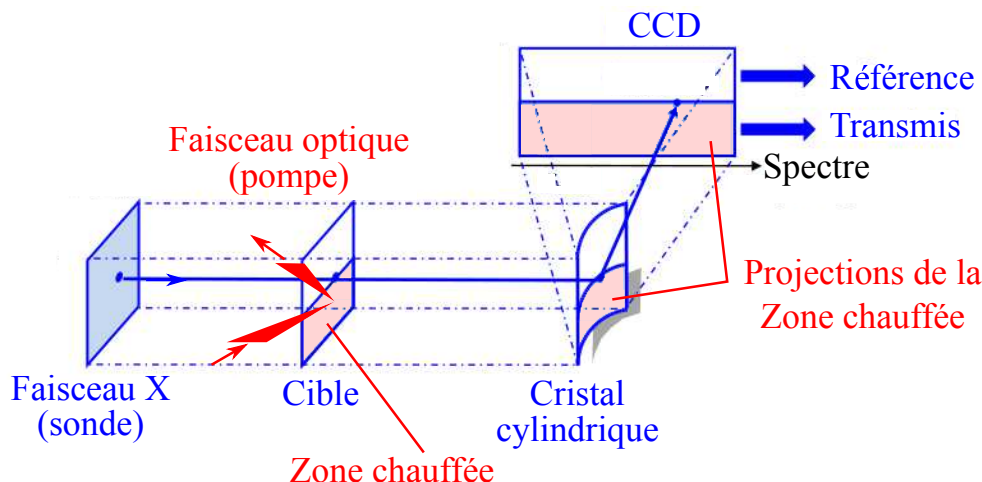


FIGURE 4.16 – Représentation schématique du dispositif expérimental. Le trajet du faisceau sonde X est représenté en bleu, celui du faisceau pompe optique est représenté en rouge.

est partiellement remplie, et l'argent ($Z = 47$), dont la bande $4d$ est pleine. Les mesures XANES ont été réalisées autour de leur flanc L_{III} respectif (2,520 et 3,351 keV), ce qui correspond aux transitions $2p^{3/2} - 4d$. Enfin, le but de l'expérience est de démontrer la faisabilité de mesures XANES avec le rayonnement d'un laser X à électrons libres, a priori peu adapté (spectre plutôt monochromatique).

4.3.3 Dispositif expérimental

La figure 4.16 présente le dispositif expérimental. La cible est chauffée par un faisceau laser optique (800 nm) de 300 fs de durée, et d'intensité de quelques J.cm^{-2} , soit plus d'un ordre de grandeur au delà du seuil d'ablation. Le faisceau est focalisé sur une tache de $800 \mu\text{m}$, en polarisation p et avec 12° d'incidence. Un système d'imagerie permet de le caractériser en amont et en aval de la cible, afin de déterminer l'énergie absorbée ainsi que l'homogénéité du chauffage.

Les cibles métalliques (molybdène et argent) ont une épaisseur de 100 nm, proche de l'épaisseur de peau du faisceau optique, afin d'assurer l'homogénéité du chauffage. Pour augmenter la solidité des cibles, et limiter l'expansion hydrodynamique des couches de Mo et d'Ag pendant l'équilibration, ces dernières ont été déposées sur un substrat de $100 \mu\text{m}$ de polypropylène, et recouvertes de 8 nm de carbone amorphe. Ces couches tampon ne perturbent pas la mesure du XANES, dans la mesure où les éléments qui les constituent présentent une très faible absorption dans la gamme spectrale des X considérés.

Le faisceau X du laser à électrons libres sonde, à incidence normale, les cibles de Mo et d'Ag autour de leur flanc L_{III} respectif (2,520 et 3,351 keV). Il est ensuite dispersé par un cristal de Bragg cylindrique convexe de 10 cm de rayon de courbure, vers un détecteur bidimensionnel (la dimension spectrale horizontalement et la dimension spatiale verticalement). Les cristaux habituellement utilisés (PET et KAP) ne sont pas adaptés à cette expérience en raison de leur faible résistance au flux important de rayonnement X. Nous avons choisi d'utiliser un cristal de quartz, qui présente de plus une meilleure résolution spectrale (le pic de réflectivité d'une longueur d'onde donnée est plus fin

autour de l'angle de Bragg). Cette dernière est majorée en déterminant la largeur des structures spectrales piquées de la source, à environ 0,4 eV. La calibration spectrale est déterminée en calculant géométriquement la trajectoire des rayons lumineux. L'observation du flanc du Mo ou de l'Ag, sur une cible épaisse, permet d'ajuster ce calcul.

En raison, d'une part, de la faible différence de niveau de transmission avant et après le flanc des deux métaux (environ 40 % pour le Mo et environ 5 % pour l'Ag), et d'autre part des caractéristiques spatiale et spectrale de la source X, le rapport signal sur bruit est insuffisant pour enregistrer un spectre en un seul tir. Un grand nombre de tirs est accumulé dans les mêmes conditions afin de réduire le bruit. Afin d'obtenir un haut taux de répétition, les spectres sont enregistrés avec une caméra CCD X sous vide. Ce taux est limité par le temps nécessaire pour déplacer la cible vers une nouvelle zone non perturbée (~ 1 s), et par le temps d'acquisition de la CCD (~ 7 s). Vue la durée ultra-brève des impulsions X (100 fs), la résolution temporelle de cette expérience est limitée par la gigue temporelle (« jitter ») entre le faisceau X et le faisceau optique (soit d'environ 500 fs quand la synchronisation est stable).

4.3.4 Détermination des spectres

En raison des particularités du faisceau X du laser à électrons libres, la procédure que nous avons utilisée précédemment, dans les expériences utilisant une source X laser-plasma sur cible solide, n'est pas transposable sur cette expérience. Cette partie se propose de décrire les principales différences et les solutions que nous avons mises en œuvre.

Afin d'assurer un chauffage homogène, nous avons dû considérer des cibles dont l'épaisseur est comparable à la longueur de peau (100 nm). L'absorption X de telles cibles de Mo et d'Ag est de l'ordre de 10 %. Afin d'observer des modulations dont l'amplitude relative est attendue aux alentours de quelques dizaines de %, l'expérience doit permettre de résoudre des variations de transmission de l'ordre de quelques % seulement, donc avec un très bon rapport signal sur bruit. Malgré le très grand nombre de photons émis par le LCLS (de l'ordre de 10^{12} en un tir), le bruit dû à la statistique de comptage de photons (égal à la racine carrée du nombre de photons détectés) doit être considéré. En effet, la réflectivité du cristal induit une forte diminution du nombre de photons sur le détecteur. De plus, afin d'éviter la saturation de la caméra CCD, nous avons dû insérer des filtres pour limiter le flux du faisceau X. Le bruit dû au comptage de photons ne permet plus alors de réaliser un spectre en un tir. Nous verrons dans les paragraphes suivants que ce phénomène n'est toutefois pas dominant en terme de bruit.

Une autre source de bruit est la grande variabilité tir à tir du spectre de photons de la source du LCLS. La figure 4.17 présente plusieurs spectres obtenus en un tir (*traits discontinus*). Ils présentent de grandes fluctuations (structures de l'ordre de 50 % rms). La largeur d'un pic fin permet d'ailleurs de majorer la résolution spectrale à environ 0,4 eV. Néanmoins, la nature aléatoire de ces fluctuations assure un bon lissage en accumulant plusieurs tirs. Après 18 tirs (*trait plein*), on observe un niveau de bruit de l'ordre de 10 % rms, compatible avec une réduction statistique par un facteur $\sqrt{18}$. Il semble donc nécessaire de réaliser un grand nombre de tirs dans les mêmes conditions pour obtenir un spectre présentant une résolution suffisante.

Pour atteindre un niveau de bruit de l'ordre de 1 %, il faudrait accumuler 2 500 tirs,

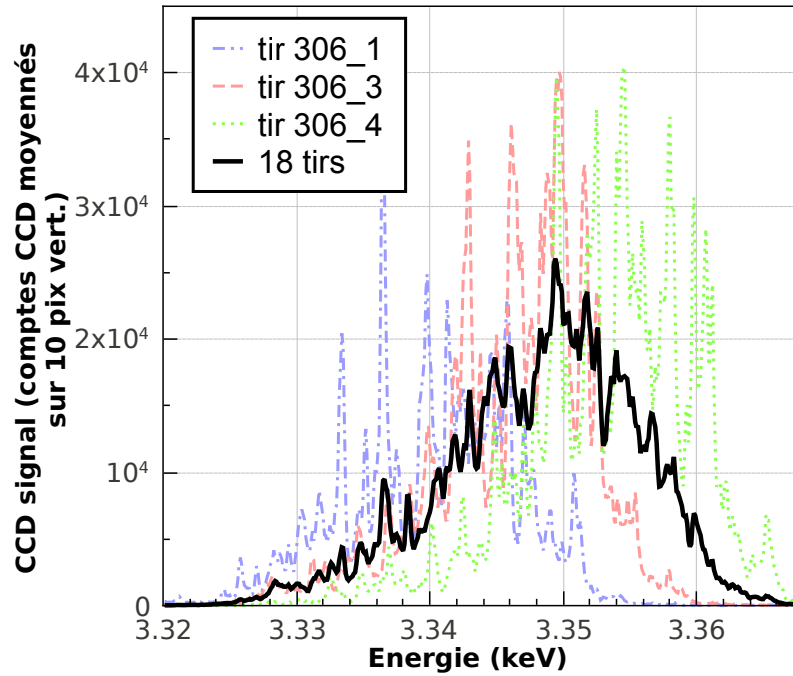


FIGURE 4.17 – Présentation des fluctuations tir à tir du spectre de la source X du LCLS. Le spectre de trois tirs individuels est représenté (*traits discontinus*). Le signal est très structuré (le bruit est d'environ 50 % rms). Les structures sont aléatoires et l'enveloppe du spectre peut être modifiée tir à tir. La résolution spectrale peut être majorée à partir des pics fins. L'accumulation de 18 tirs est représentée (*trait plein*). Comme attendu, les fluctuations aléatoires sont lissées, et le bruit correspondant est réduit d'un facteur $\sqrt{18}$. La largeur de la bande spectrale est d'environ 20 eV FWHM, soit 0,6 % de l'énergie centrale.

soit plus de 2 h de temps de faisceau, pour un seul délai pompe optique - sonde X, ce qui est rédhibitoire au LCLS où une expérience dispose de 5×12 h au total. Il est donc nécessaire de trouver un moyen de corriger ces fluctuations spectrales tir à tir. De plus, nous avons observé que des structures subsistent à l'accumulation d'un très grand nombre de tirs. Elles sont dues à des défauts spatiaux systématiques de la source X ayant traversé plusieurs filtres et fenêtres. Il convient aussi de s'affranchir de ces défauts systématiques, c'est à dire indépendants du tir. En d'autres termes, il convient d'enregistrer un spectre de « référence » de la source X tir à tir.

Contrairement à la source laser-plasma utilisée dans les chapitres précédents, la source X d'un laser à électrons libres est collimatée. Le dispositif de collecte d'un rayonnement isotrope par deux cristaux n'est alors plus adapté. C'est pourquoi nous n'avons utilisé qu'un seul cristal. Le faisceau laser de pompe n'est focalisé que sur une partie de la cible vue par le faisceau X. Afin de déterminer le spectre d'absorption de la cible chauffée, nous avons appliqué la procédure suivante (Cf. figure 4.18) :

- Une première série de tir a été réalisée sur la cible non chauffée, en rafraîchissant la cible entre chaque tir (tirs « froids », non représentés sur la figure). Par la suite, une seconde série (tirs « chauds », en haut sur la figure), a été réalisée sur les mêmes zones qui ont été soumises, sur la moitié de la zone sondée, au faisceau laser de pompe. Plusieurs délais pompe-sonde ont été choisis. Enfin, une

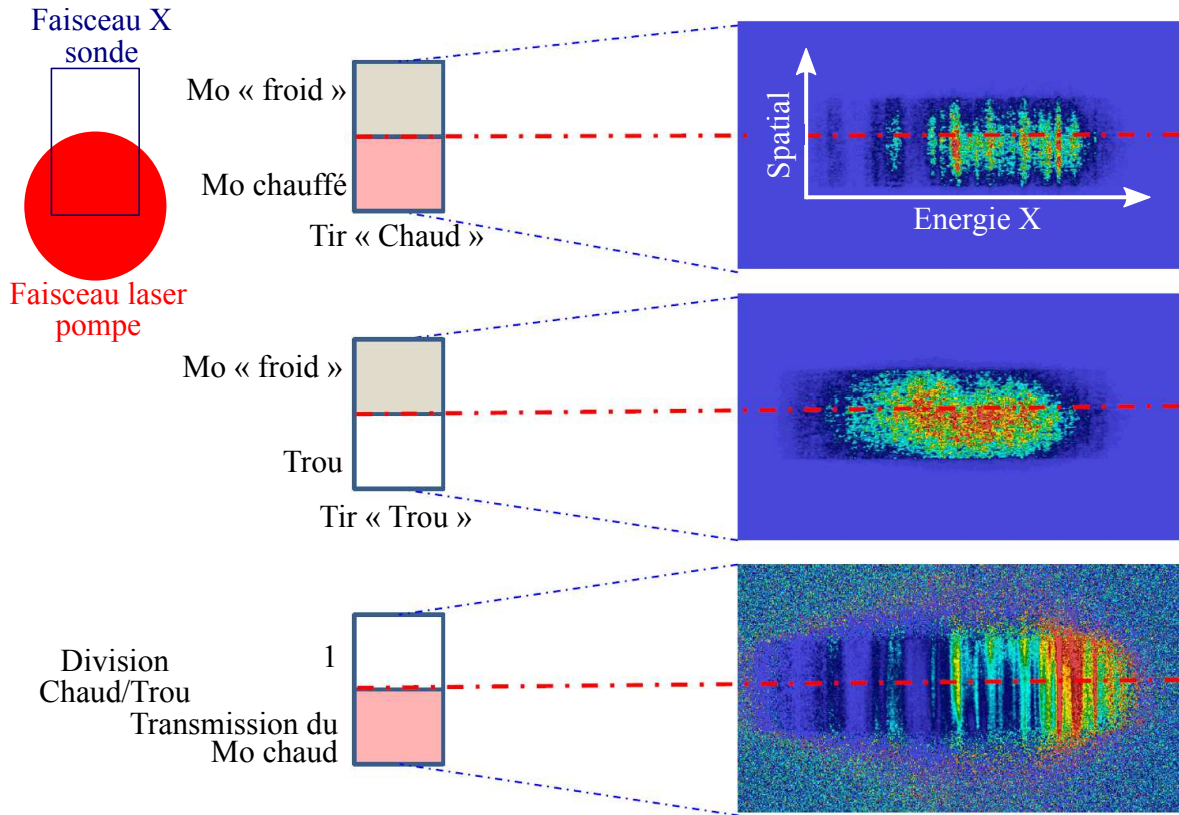


FIGURE 4.18 – Procédure de détermination des spectres XANES.

(*Encart à gauche*) Superposition des faisceaux pompe et sonde sur la cible.

(*Haut et milieu*) Images CCD caractéristiques des tirs « chaud » et « trou ».

(*Bas*) Résultat de la division des deux images précédentes. Les traces verticales résultent des variations spectrales tir à tir du faisceau sonde.

troisième série (tirs « trous » au milieu sur la figure) a été réalisée sur les mêmes zones, mais après l'ablation de la cible (trous confinés à la sonde précédemment chauffée).

- L'image CCD obtenue sur les tirs « froids » est divisée par celle obtenue sur les tirs « trous ». De même l'image des tirs « chauds » est divisée par celle des tirs « trous » (en bas dans la figure). Cette division permet de s'affranchir des inhomogénéités spatiales du faisceau sonde. Ces dernières étant principalement dues au transport du faisceau le long de la ligne X (diffraction sur les bords des optiques, sur les défauts des filtres de béryllium...), elles sont identiques tir à tir et éliminées facilement.
- L'image du bas de la figure 4.18 présente de nombreuses traces verticales, qui reflètent les structures spectrales de la source, aléatoires tir à tir. L'uniformité verticale de ces structures indique que la source X ne présente pas de « chirp » spectral dans la dimension verticale du faisceau (en revanche, il n'en est pas de même dans la dimension horizontale qui est celle de l'oscillation des électrons dans l'onduleur). Il est donc possible de limiter leur influence en divisant un spectre déterminé dans la zone perturbée par le laser (en bas de l'image CCD), par un second spectre déterminé dans la zone non perturbée (en haut de l'image CCD).

Ce dernier point permet de réduire significativement le bruit dû aux fluctuations

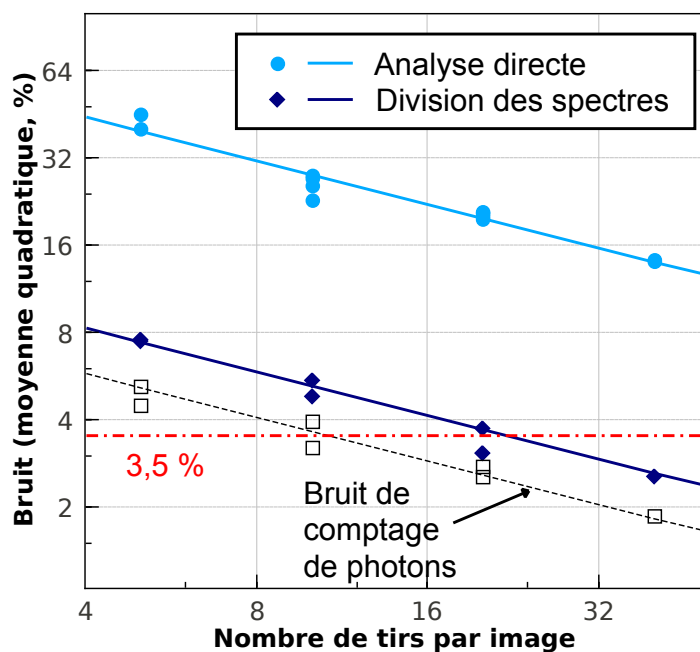


FIGURE 4.19 – Niveau de bruit résiduel en fonction du nombre de tirs sur lesquels le spectre a été accumulé. On notera l'échelle logarithmique. (*Clair*) Par analyse directe. (*Foncé*) Après la division du spectre obtenu dans la zone « Mo chaud » par le spectre obtenu dans la zone « 1 » (Cf. figure 4.18). Le bruit correspondant au comptage de photons est reporté pour comparaison.

spectrales de la source X. La figure 4.19 en présente les résultats. Des tirs ont été réalisés sur une cible de 100 nm de Mo, en bloquant le faisceau de chauffage. La procédure précédemment décrite a été appliquée, avec ou sans la dernière étape (division « Bas » par « Haut »). Par construction, la transmission devrait être égale à 1 (on divise entre eux deux spectres obtenus à travers la même cible). L'écart statistique mesuré par rapport à cette valeur 1 est estimé en rms, et tracé sur la figure, en fonction du nombre de tirs N sur laquelle l'image est accumulée. On note une décroissance du bruit en $1/\sqrt{(N)}$, comme attendu pour l'évolution d'un bruit statistique au cours d'une accumulation de données.

Pour un niveau de bruit désiré, le nombre de tirs nécessaires est divisé par 30. On remarque cependant que le niveau de bruit résiduel reste légèrement plus important que celui lié au comptage de photons, ce qui montre que les fluctuations spectrales ne sont pas parfaitement homogènes dans la dimension verticale. Cependant, comme nous le verrons par la suite sur le Mo, un niveau de bruit de 3,5 % est atteint en une vingtaine de tirs seulement.

4.3.5 Résultats préliminaires

Au niveau du flanc L_{III} , le saut d'amplitude de la transmission de la feuille de 100 nm d'argent est de l'ordre de 5 %. La résolution de modulations XANES exploitables nécessiterait un niveau de bruit de l'ordre de 0,5 %, ce qui correspond à environ 1 000 tirs, même en appliquant la procédure décrite plus haut. Nous avons considéré cette exigence trop chronophage, vu le temps de faisceau dont nous disposons. Nous avons donc préféré nous concentrer sur l'étude du molybdène.

Dans ce matériau, la bande d est à la fois très délimitée et partiellement remplie. Le spectre XANES présente donc, au niveau du flanc L_{III} , un pic d'absorption, appelé également « raie blanche ». Ce pic présente un saut de l'amplitude de la transmission de l'ordre de 40 % pour une feuille de 100 nm de Mo, ce qui rend son étude précise plus accessible dans cette expérience.

Lors de l'acquisition des données sur ce matériau, la synchronisation fine des deux faisceaux n'était pas stable. Nous avons donc décidé de mesurer des spectres XANES avec des pas de temps relativement grands (de l'ordre de 100 ps), quitte à ne pas traiter l'étude de l'équilibration électrons-ions (qui a lieu a priori sur des temps plus courts). La dynamique est alors dominée par la détente hydrodynamique de la feuille de Mo chauffée par le laser.

La figure 4.20 (*Haut*) présente des spectres collectés sur 20 tirs chacun, avec différents délais pompe-sonde. Le spectre « - 475 ps » a été collecté avant l'excitation de la cible par le faisceau laser (cible non excitée). Le molybdène est alors dans les conditions ambiantes de température et de pression. La comparaison de ce spectre avec le spectre « froid », collecté sur 160 tirs sans excitation laser, permet d'évaluer le niveau de bruit. Les autres spectres ont été collectés après l'excitation laser, et on observe un décalage progressif du pic d'absorption d'environ 1 eV vers les basses énergies.

La figure 4.20 (*Bas*) présente l'évolution temporelle de la position du maximum du pic d'absorption. On observe une transition présentant un temps caractéristique de l'ordre de 100 ps, correspondant a priori à la dynamique de détente de la feuille de Mo.

Des mesures complémentaires d'interférométrie dans le domaine des fréquences (FDI) ont depuis été réalisées, sur les mêmes cibles soumises aux mêmes impulsions laser. Elles ne sont pas présentées dans cette thèse. Elles visent à quantifier la détente de la surface de la cible, puis à contraindre des simulations au cours de la détente hydrodynamique du Mo. Cette étude complémentaire permettra de connaître les conditions de température et de densité sondées par le diagnostic XANES pendant cette expérience.

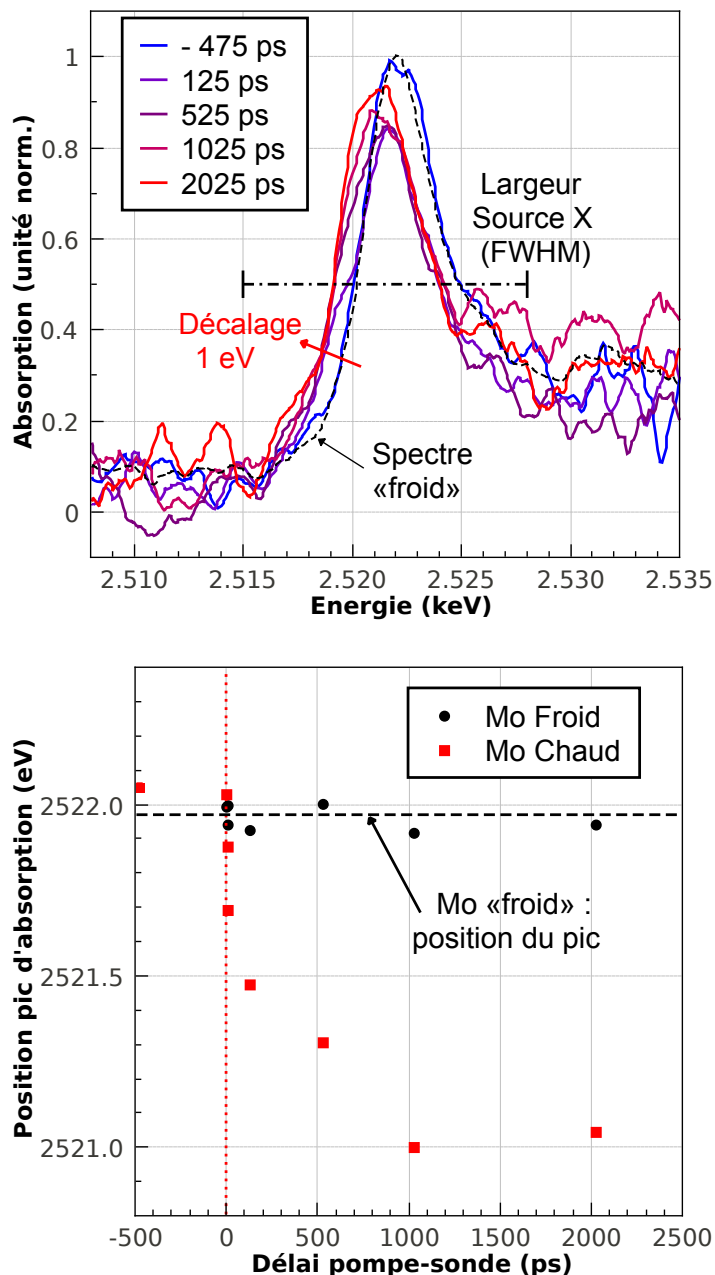


FIGURE 4.20 – (*Haut*) Spectres normalisés d’absorption X du molybdène chauffé par un laser de pompe de 300 fs avec un flux de 8 J.cm^{-2} , à différents délais pompe-sonde. Les spectres ont été collectés sur 20 tirs, et sont normalisés au maximum du pic d’absorption pour la première série de tirs (réalisée sans laser). Pour comparaison, un spectre « froid », collecté sans faisceau pompe sur 160 tirs, est présenté en pointillés. Le trait horizontal indique la largeur spectrale de la source X (FWHM). Le bruit est donc plus important dans la zone en dehors de cette fenêtre, car le nombre de photons détectés est plus réduit (bruit lié à la statistique de comptage des photons). (*Bas*) Evolution temporelle de la position spectrale du maximum du pic d’absorption.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté une étude expérimentale de l'évolution du spectre XANES au niveau du flanc L_{III} du molybdène. La source X utilisée est le laser à électrons libres du LCLS, qui permet d'obtenir un nombre très important de photons X pendant une durée ultra-brève. Cette source n'est a priori pas adaptée à des mesures XANES, puisqu'elle présente une largeur spectrale limitée ($\sim 0,6$ % de l'énergie centrale) et des fluctuations spectrales importantes tir à tir. Il semble donc nécessaire d'accumuler un nombre très élevé de tirs pour aboutir à un rapport signal sur bruit satisfaisant. Néanmoins, nous avons mis en œuvre une procédure de traitement des images permettant de réduire sensiblement l'influence des fluctuations spectrales et des défauts spatiaux de la source, ce qui réduit le bruit à un niveau proche de celui dû à la statistique de comptage de photons.

L'accumulation de 20 tirs a permis d'obtenir des spectres exploitables sur le Molybdène. Nous avons mis en évidence l'existence d'un pic d'absorption au niveau du flanc, qui subit un décalage spectral progressif de 1 eV vers les basses énergies, sur une échelle de 100 ps correspondant à la dynamique de vaporisation de la feuille de Mo.

Cette expérience a démontré pour la première fois la faisabilité de mesures de spectres XANES résolues en temps, avec un laser à électrons libres, et sur un échantillon détruit après chaque tir laser [19]. Des améliorations quand au niveau de bruit sont encore nécessaires pour tirer pleinement parti des caractéristiques exceptionnelles de cette machine (résolution temporelle sub-picoseconde, nombre de photons élevé). Citons l'utilisation de cibles présentant un meilleur contraste quand aux niveaux d'absorption pré- et post-flanc, ou encore la mise en place de mode de fonctionnement du laser à électrons libres présentant de moindres fluctuations dans le profil spectral du faisceau.

Bibliographie

- [1] Yann Laudernet, Jean Cléroutin, and Stéphane Mazevet. Ab initio simulations of the electrical and optical properties of shock-compressed SiO₂. *Physical Review B*, 70(16) :165108, October 2004.
- [2] D. G. Hicks, T. R. Boehly, J. H. Eggert, J. E. Miller, P. M. Celliers, and G. W. Collins. Dissociation of liquid silica at high pressures and temperatures. *Physical Review Letters*, 97(2) :025502, July 2006.
- [3] Jeffrey H. Nguyen and Neil C. Holmes. Melting of iron at the physical conditions of the earth’s core. *Nature*, 427(6972) :339–342, January 2004.
- [4] M. Koenig, B. Faral, J. M. Boudenne, D. Batani, A. Benuzzi, S. Bossi, C. Rémond, J. P. Perrine, M. Temporal, and S. Atzeni. Relative consistency of equations of state by laser driven shock waves. *Physical Review Letters*, 74(12) :2260–2263, March 1995.
- [5] M. D. Knudson and M. P. Desjarlais. Shock compression of quartz to 1.6 TPa : re-defining a pressure standard. *Physical Review Letters*, 103(22) :225501, November 2009.
- [6] A. Dencœud, A. Benuzzi-Mounaix, A. Ravasio, F. Dorchies, P.M. Leguay, J. Gaudin, F. Guyot, E. Brambrink, M. Koenig, S. Le Pape and S. Mazevet. Metallization of warm dense SiO₂ studied by XANES spectroscopy. Soumis à *Physical Review Letters*, 2014
- [7] A. Levy, F. Dorchies, C. Fourment, M. Harmand, S. Hulin, J. J. Santos, D. Descamps, S. Petit, and R. Bouillaud. Double conical crystal X-ray spectrometer for high resolution ultrafast X-ray absorption near-edge spectroscopy of Al K-edge. *Review of Scientific Instruments*, 81(6) :063107–063107–5, June 2010.
- [8] R. Ramis, K. Eidmann, J. Meyer-ter Vehn, and S. Hüller. MULTI-fs – a computer code for laser–plasma interaction in the femtosecond regime. *Computer Physics Communications*, 183(3) :637–655, March 2012.
- [9] I. Kostyukov, A. Pukhov, and S. Kiselev. Phenomenological theory of laser-plasma interaction in “bubble” regime. *Physics of Plasmas*, 11(11) :5256–5264, October 2004.
- [10] T. Tajima and J. M. Dawson. Laser electron accelerator. *Physical Review Letters*, 43(4) :267–270, July 1979.
- [11] E. Esarey, B. A. Shadwick, P. Catravas, and W. P. Leemans. Synchrotron radiation from electron beams in plasma-focusing channels. *Physical Review E*, 65(5) :056505, May 2002.
- [12] A. Rousse, K. Ta Phuoc, R. Shah, R. Fitour, and F. Albert. Scaling of betatron X-ray radiation. *The European Physical Journal D*, 45(2) :391–398, November 2007.
- [13] S. Fourmaux, S. Corde, K. Ta Phuoc, P. M. Leguay, S. Payeur, P. Lassonde, S. Gnedyuk, G. Lebrun, C. Fourment, V. Malka, S. Sebban, A. Rousse, and J. C. Kieffer. Demonstration of the synchrotron-type spectrum of laser-produced betatron radiation. *New Journal of Physics*, 13(3) :033017, March 2011.

- [14] K. Ta Phuoc, E. Esarey, V. Leurent, E. Cormier-Michel, C. G. R. Geddes, C. B. Schroeder, A. Rousse, and W. P. Leemans. Betatron radiation from density tailored plasmas. *Physics of Plasmas*, 15(6) :063102–063102–10, June 2008.
- [15] Marc J. Kuchner and S. Seager. Extrasolar carbon planets. arXiv e-print astro-ph/0504214, April 2005.
- [16] Marvin Ross. The ice layer in uranus and neptune—diamonds in the sky ? *Nature*, 292(5822) :435–436, July 1981.
- [17] S. L. Johnson, P. A. Heimann, A. G. MacPhee, A. M. Lindenberg, O. R. Monteiro, Z. Chang, R. W. Lee, and R. W. Falcone. Bonding in liquid carbon studied by time-resolved X-ray absorption spectroscopy. *Physical Review Letters*, 94(5) :057407, February 2005.
- [18] Christine J. Wu, James N. Glosli, Giulia Galli, and Francis H. Ree. Liquid-liquid phase transition in elemental carbon : A first-principles investigation. *Physical Review Letters*, 89(13) :135701, September 2002.
- [19] J. Gaudin, C. Fourment, B.I. Cho, K. Engelhorn, E. Galtier, M. Harmand, P.M. Leguay, H.J. Lee, B. Nagler, M. Nakatsutsumi, C. Ozkan, M. Störmer, S. Toleikis, Th. Tschentscher, P.A. Heimann, F. Dorchies. Simultaneous measurements of electronic and structural properties in ultrafast X-ray free electron laser absorption spectroscopy experiments. Soumis à *Scientific Report*, 2014.
- [20] V. Recoules, J. Cléroutin, G. Zérah, P. M. Anglade, and S. Mazevet. Effect of intense laser irradiation on the lattice stability of semiconductors and metals. *Physical Review Letters*, 96(5) :055503, February 2006.
- [21] Ralph Ernstorfer, Maher Harb, Christoph T Hebeisen, Germán Sciaini, Thibault Dartigalongue, and R. J. Dwayne Miller. The formation of warm dense matter : Experimental evidence for electronic bond hardening in gold. *Science*, 323(5917) :1033–1037, February 2009.
- [22] Eric Galtier. *Étude des plasmas créés par l’interaction laser X - matière*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Novembre 2010.
- [23] K. Widmann, T. Ao, M. E. Foord, D. F. Price, A. D. Ellis, P. T. Springer, and A. Ng. Single-state measurement of electrical conductivity of warm dense gold. *Physical Review Letters*, 92(12) :125002, March 2004.

Conclusions et perspectives

Conclusions

Dans cette thèse sont présentées des études expérimentales de la matière dense et tiède et/ou hors équilibre, à l'aide de la spectroscopie d'absorption X près des seuils résolue en temps.

La matière dense et tiède (WDM pour Warm Dense Matter) est le régime de la matière caractérisé par des températures s'étendant du dixième à la centaine d'électronvolts, et des densités entre un dixième et dix fois celle du solide. Ce régime est rencontré dans de nombreux domaines de la physique, du cœur des planètes gazeuses aux premières étapes de la compression de la microbille en fusion inertielle. Néanmoins, il est encore assez mal connu, et la détermination des équations d'état ainsi que des coefficients de transport reste à faire.

Du point de vue théorique, la matière dense et tiède est difficile à modéliser. La matière est en partie ionisée, partiellement couplée, et que les électrons sont dégénérés. Les propriétés à l'échelle microscopique sont donc difficiles à modéliser. La compréhension actuelle de la matière dense et tiède repose donc sur des simulations de dynamique moléculaire quantique (DMQ) à partir des lois de base de la physique (*ab initio*). Ces calculs permettent de déterminer la disposition spatiale des ions, et la structure électronique, d'où l'on déduit les propriétés macroscopiques. Cependant, ces calculs sont particulièrement lourds, ce qui impose de limiter la taille des systèmes calculés. De plus, ces calculs reposent sur des hypothèses. Les prédictions de la DMQ doivent donc être confirmées expérimentalement [1].

La fabrication en laboratoire de matière dense et tiède présente une difficulté : la forte densité d'énergie présente dans la matière conduit à une détente hydrodynamique, relativement rapide [2]. Il est donc nécessaire de produire et de sonder la matière sur une échelle de temps picoseconde. Plusieurs stratégies ont été testées avec succès. L'une d'elle, le chauffage d'une cible solide par un faisceau laser femtoseconde, présente l'avantage d'être réalisable avec une installation laser relativement modeste. Le dépôt est réalisé sur les électrons de l'échantillon. Les ions restent froids pendant l'interaction. L'équilibration thermique suit, sur une durée de l'ordre de la picoseconde. L'étude de la matière hors équilibre soulève de nombreuses questions, notamment sur la nature des interactions entre les électrons et les ions [3], et sur les mécanismes responsables des transitions de phase [4, 5].

L'étude de la matière hors équilibre et de la matière dense et tiède n'est possible que depuis peu, et intéresse la communauté scientifique, qui manque de diagnostics performants pour comprendre la matière à l'échelle microscopique. En particulier, il est nécessaire de pouvoir étudier la structure électronique et ionique. Les rayons X,

dont la longueur d'onde est de l'ordre de la distance inter-atomique ont montré leur pertinence via plusieurs diagnostics [6].

Dans cette thèse, nous avons développé le diagnostic de spectroscopie d'absorption X près des seuils (XANES) résolue en temps pour l'étude de l'aluminium dans l'état dense et tiède, ainsi que hors de l'équilibre thermique. Dans les solides cristallins, la théorie des bandes fait apparaître, dans le spectre d'absorption X, des flancs d'absorption. L'absorption d'un photon X d'énergie légèrement supérieure à celle du flanc produit un photo-électron, dont la fonction d'onde subit des multiples diffusions sur les ions plus proches voisins. La spectroscopie XANES permet donc d'obtenir des informations à la fois sur la structure électronique (les premiers états libres du continuum) et sur l'ordre local ionique de la matière. Elle est donc a priori pertinente pour tester les simulations de DMQ à leur échelle naturelle (microscopique).

Nous avons choisi d'étudier l'aluminium dont la simplicité permet de séparer les différents mécanismes ayant lieu lors de l'interaction d'un faisceau laser ultra-bref avec une cible solide. Des travaux précédents, réalisés dans le laboratoire CELIA ont permis de développer et de caractériser une source X laser plasma, délivrant des impulsions adaptées à la spectroscopie XANES [7]. La focalisation d'une impulsion laser ultra-brève sur une cible solide de numéro atomique élevé produit en couche M une impulsion X présentant un spectre large et plat, dans le domaine de quelques keV. Nous avons choisi d'utiliser l'holmium dont l'émission est adaptée au flanc K de l'aluminium (1,56 keV).

Le dispositif expérimental est basé sur un spectromètre à deux cristaux de Bragg, qui permet d'obtenir d'une part le signal émis par la source X, et d'autre part le signal transmis à travers un échantillon fin d'aluminium [8]. La comparaison de ces deux grandeurs permet de mesurer l'absorption absolue de l'échantillon. Le nombre de photons issus de la source est suffisant pour obtenir un spectre d'absorption présentant un niveau de bruit de l'ordre de 3,5 % en une trentaine de tirs. L'échantillon d'aluminium est excité par un second faisceau laser ultra-bref afin d'atteindre les conditions thermodynamiques que l'on souhaite étudier. Les deux impulsions lasers provenant d'un même oscillateur, il est possible de les synchroniser avec une grande précision, et de les décaler temporellement afin de sonder l'échantillon à différents instants après l'excitation laser. On peut ainsi suivre l'évolution temporelle des structures électronique et ionique d'un échantillon.

En suivant ce principe, nous avons réalisé une première expérience sur l'installation laser Eclipse du CELIA, pour étudier la dynamique des transitions de phase subies par une feuille d'aluminium de 100 nm d'épaisseur, chauffée par un laser de 120 fs, avec un flux relativement élevé de 6 J.cm^{-2} [9]. La transition solide-liquide a lieu sur une échelle plus faible que la résolution temporelle (environ 3 ps). La transition liquide-vapeur atomique a lieu après une vingtaine de picosecondes, en accord avec des simulations hydrodynamiques.

Afin d'observer plus précisément la transition solide-liquide, nous avons réalisé une seconde expérience avec le même dispositif expérimental à des fluences plus faibles. A $0,27 \text{ J.cm}^{-2}$, la feuille d'aluminium reste dans un état localement structuré aux temps longs. L'observation de la diminution progressive des modulations XANES, correspondant à une perte partielle d'ordre local, permet alors de déterminer la dynamique de l'augmentation de la température ionique, et ainsi de suivre l'équilibration thermique électrons-ions. Nous avons pu en déterminer l'échelle de temps caractéristique : $3,5 \pm 1,4 \text{ ps}$. Le XANES reste pertinent après la fusion (933 K), puisque la disparition

des modulations du spectre d'absorption X a lieu aux environs de 4 000 K.

Ce temps caractéristique est du même ordre que celui déduit avec le modèle adimensionnel à deux températures, largement utilisé pour expliquer les observations dans les expériences similaires [10]. Néanmoins, des simulations hydrodynamiques indiquent une dynamique complexe dans la feuille chauffée. La transition de la densité du solide ($2,7 \text{ g.cm}^{-3}$) à la densité liquide (environ $2,2 \text{ g.cm}^{-3}$) se déroule en effet de manière progressive sur une durée de l'ordre de 10 picosecondes. Des calculs de dynamique moléculaire quantique indiquent cependant que l'ordre local n'est pas perturbé par cette modification de la densité, ce qui permet de confirmer que le XANES est un diagnostic pertinent pour suivre la température ionique pendant et au delà de la fusion. La précision des mesures a permis de constater un temps caractéristique de l'équilibration thermique significativement plus long qu'attendu, qui questionne la détermination du taux de collisions électrons-ions dans le régime dense et tiède.

Ce même diagnostic a été exploité lors de deux expériences réalisées en collaboration sur les installations Titan du LLNL et LULI 2000. Nous avons étudié la silice comprimée par un choc laser jusqu'à des densités atteignant plus de deux fois celle du solide. La cible est sondée par une source similaire à celle utilisée pour les expériences décrites ci-dessus. L'holmium est remplacé par de l'ytterbium, dont l'émission de couche M est adapté au flanc K du silicium (1,84 keV). Nous avons ainsi pu suivre l'évolution des structures électronique et ionique de la silice. Notons que seuls les méthodes et résultats expérimentaux sont présentés dans cette thèse, leur analyse complète sera détaillée par nos collaborateurs.

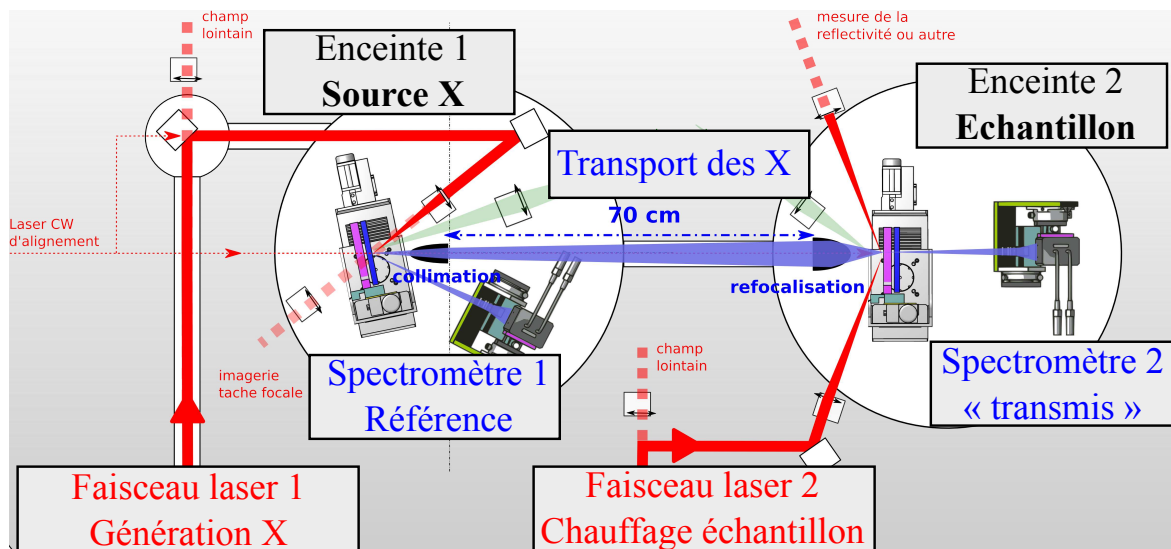


FIGURE 1 – Dispositif expérimental monté au laboratoire CELIA dans le but de réaliser des mesures XANES en déportant l'échantillon de la source X. Le faisceau laser est divisé en deux voies. La première est focalisée sur une cible de conversion X dans l'enceinte 1, où un spectromètre enregistre le spectre de la source. Le faisceau X est transporté entre les deux enceintes à l'aide de deux polycapillaires. La seconde voie laser est envoyée dans l'enceinte 2, pour chauffer l'échantillon que l'on souhaite étudier. Un spectromètre enregistre alors le spectre transmis à travers cet échantillon.

Perspectives

Lors des expériences décrites ci-dessus, l'échantillon se trouvait nécessairement à quelques millimètres de la source X. En effet, cette dernière étant isotrope, la quantité de photons diminue rapidement avec la distance. La géométrie de l'échantillon subissait par conséquent de fortes contraintes, réduisant la possibilité de travailler à haute cadence. Avec Ludovic Lecherbourg, nous avons monté un nouveau dispositif expérimental, basé sur l'utilisation de deux polycapillaires pour collecter et refocaliser les rayons X à plusieurs dizaines de cm de la source, et ainsi déporter l'échantillon de la source X. Ce dispositif est présenté dans la figure 1. Les premières mesures sont très prometteuses, puisque l'ensemble des deux polycapillaires présente une transmission totale de l'ordre de 20 %.

La mesure du temps caractéristique de l'équilibration électrons-ions, présentée dans l'expérience réalisée sur l'aluminium, est juste au dessus de la résolution temporelle (environ 3 ps). Sa principale limitation est la durée de la source X, liée à la longévité du plasma dont elle est issue. Des développements sont donc nécessaires pour obtenir une source X sub-picoseconde, répondant aux caractéristiques nécessaires à l'obtention d'un spectre XANES en peu de tirs (source large-bande, dans le domaine de quelques keV).

Lors d'une expérience réalisée dans la Salle Jaune du LOA, nous avons utilisé la source X bêtatron, issue de l'interaction d'un faisceau laser ultra-bref avec un milieu sous dense de numéro atomique faible [11]. La source émet un rayonnement large-bande autour du keV, avec une durée a priori de l'ordre de l'impulsion laser (quelques dizaines

de femtosecondes). La source n'est cependant pas isotrope, ce qui rend impossible l'utilisation du double spectromètre utilisé précédemment. Néanmoins, l'enveloppe du spectre présente une très bonne reproductibilité tir à tir, ce qui permet a priori de se passer du spectromètre de référence. Cette expérience nous a posé des difficultés quand à la reproductibilité du nombre de photons : seuls de rares tirs ont présenté un rapport signal sur bruit suffisant pour obtenir un spectre XANES. Cette source nécessite donc encore des améliorations, mais présente un potentiel intéressant pour réaliser des expériences de spectroscopie résolue en temps.

Lors d'une dernière expérience, réalisée au LCLS, nous avons utilisé un laser X à électrons libres. Cette source, basée sur les oscillations d'électrons relativistes dans un onduleur d'une centaine de mètres, est capable de produire des impulsions dans un domaine spectral jusqu'à 10 keV, et présentant un nombre très élevé de photons [12, 13]. Dans ce cas également, la source n'est pas isotrope, mais son caractère collimaté, et son étendue spatiale permettent d'enregistrer la référence sur chaque tir. Malgré quelques difficultés expérimentales (fluctuations statistiques du spectre dans la tache focale, limitation de la résolution temporelle par la gigue temporelle...), nous avons pu réaliser la première démonstration de spectroscopie XANES résolue en temps en quelques tirs (une vingtaine). Le nombre très élevé de photons produit par cette source permet de l'envisager comme très prometteuse pour des futures expériences de spectroscopie XANES résolue en temps.

Bibliographie

- [1] L. A. Collins, S. R. Bickham, J. D. Kress, S. Mazevet, T. J. Lenosky, N. J. Troullier, and W. Windl. Dynamical and optical properties of warm dense hydrogen. *Physical Review B*, 63(18) :184110, April 2001.
- [2] N. Inogamov, Yu. Petrov, S. Anisimov, A. Oparin, N. Shaposhnikov, D. von der Linde, and J. Meyer-ter Vehn. Expansion of matter heated by an ultrashort laser pulse. *JETP Letters*, 69(4) :310–316, 1999.
- [3] Zhibin Lin, Leonid V. Zhigilei, and Vittorio Celli. Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium. *Physical Review B*, 77(7) :075133, February 2008.
- [4] P. Saeta, J.-K. Wang, Y. Siegal, N. Bloembergen, and E. Mazur. Ultrafast electronic disordering during femtosecond laser melting of GaAs. *Physical Review Letters*, 67(8) :1023–1026, August 1991.
- [5] V. Recoules, J. Cléroutin, G. Zérah, P. M. Anglade, and S. Mazevet. Effect of intense laser irradiation on the lattice stability of semiconductors and metals. *Physical Review Letters*, 96(5) :055503, February 2006.
- [6] Klaus Sokolowski-Tinten and Dietrich von der Linde. Ultrafast phase transitions and lattice dynamics probed using laser-produced x-ray pulses. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(49) :R1517, December 2004.
- [7] M. Harmand, F. Dorchies, O. Peyrusse, D. Descamps, C. Fourment, S. Hulin, S. Petit, and J. J. Santos. Broad M-band multi-keV X-ray emission from plasmas created by short laser pulses. *Physics of Plasmas*, 16(6) :063301–063301–6, June 2009.
- [8] A. Levy, F. Dorchies, C. Fourment, M. Harmand, S. Hulin, J. J. Santos, D. Descamps, S. Petit, and R. Bouillaud. Double conical crystal x-ray spectrometer for high resolution ultrafast X-ray absorption near-edge spectroscopy of Al K edge. *Review of Scientific Instruments*, 81(6) :063107–063107–5, June 2010.
- [9] F. Dorchies, A. Lévy, C. Goyon, P. Combis, D. Descamps, C. Fourment, M. Harmand, S. Hulin, P. M. Leguay, S. Petit, O. Peyrusse, and J. J. Santos. Unraveling the solid-liquid-vapor phase transition dynamics at the atomic level with ultrafast X-ray absorption near-edge spectroscopy. *Physical Review Letters*, 107(24) :245006, December 2011.
- [10] S.I. Anisimov, B.L. Kapeliovich, and T.L. Perel'man. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. *Sov. Phys. JETP*, 39 :375, 1974.
- [11] S. Fourmaux, S. Corde, K. Ta Phuoc, P. M. Leguay, S. Payeur, P. Lassonde, S. Gnedyuk, G. Lebrun, C. Fourment, V. Malka, S. Sebban, A. Rousse, and J. C. Kieffer. Demonstration of the synchrotron-type spectrum of laser-produced betatron radiation. *New Journal of Physics*, 13(3) :033017, March 2011.
- [12] R. Bonifacio, C. Pellegrini, and L.M. Narducci. Collective instabilities and high-gain regime in a free electron laser. *Optics Communications*, 50(6) :373–378, July 1984.
- [13] W. Colson, G. Dattoli, and F. Ciocci. Angular-gain spectrum of free-electron lasers. *Physical Review A*, 31(2) :828–842, February 1985.